Über das unterschiedliche Verhalten der drei Toluidine gegenüber Mucobrom- und Mucochlorsäure und deren Estern.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

ACAD. LAUD. BAT BIBL.

vorgelegt von

Ludwig Mathias

aus Cöln a. Rh.

BERLIN, 1907.

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke)

Linienstraße 158.

Meiner lieben Mutter.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Sommer-Semester 1905 bis Ende Sommer-Semester 1906 im Organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin auf Veranlassung und unter Leitung des Assistenten und Privatdozenten Herrn Prof. Dr. H. Simonis ausgeführt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

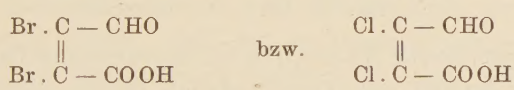
https://archive.org/details/IA41545315_0073

Einleitung.

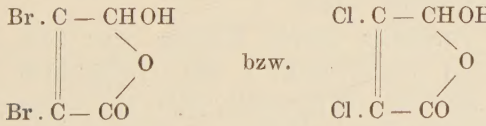
Von der Klasse der aliphatischen Aldehydosäuren dürften die dihalogenierten Maleïnaldehydsäuren die leichtest zugänglichen Vertreter sein. Sie wurden nach ihrer ersten Darstellung[1]) aus der Schleimsäure — acidum mucicum — (über die Brenzschleimsäure und Oxydation derselben mit Halogen und Wasser) Mucobromsäure und Mucochlorsäure benannt.

Die Annahme, daß sie wahre Aldehydocarbonsäuren vorstellen, ist im Laufe der Jahre nicht unwidersprochen geblieben[2]).

Von Anschütz wurde der 1884 von Hill und Stevens[3]) aufgestellten offenen Formel:



im Jahre 1887 die cyklische Oxylaktonformel:



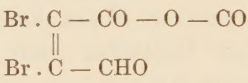
unter der Erklärung gegenübergestellt, es sei ihm nicht zweifelhaft, „daß die Mucobromsäure analog der Lävulinsäure und Maleïnsäure zu formulieren sei".

[1]) Schmelz und Beilstein, 1865.

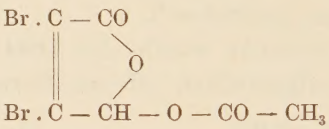
[2]) Bredt, Liebigs Ann. **236**, 225. Roser, Ber. **15**, 1322. Anschütz, Ann. **239**, 177.

[3]) Ber. **17**, Ref. 487.

Unter Hinweis hierauf und auf die große Beständigkeit des von Jackson und Hill[1]) gefundenen Acetylderivats glaubte Anschütz den Eigenschaften der Mucobromsäure deshalb durch Aufstellung der ringförmigen Oxylaktonformel in höherem Grade gerecht zu werden; bei Annahme der aldehydischen Formel müßte sich nämlich nach seiner Anschauung durch Acetylierung ein gemischtes Säureanhydrid:

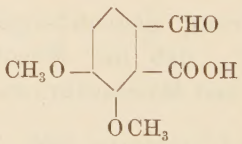


bilden, das der großen Beständigkeit des tatsächlich entstehenden Acetylderivats widersprechen, während dagegen die Oxylaktonformel den Vorgang leicht verständlich machen würde, indem dann der Acetylverbindung die Formel zukäme:



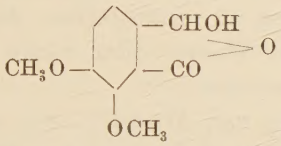
Kurz bevor Anschütz die vorerwähnte Erklärung abgab, fanden von verschiedenen Seiten gleiche Diskussionen für die analog gebauten aromatischen o-Aldehydosäuren statt.

Als Vertreter dieser Körper war von Liebermann und Chojnacki[2]) die Opiansäure erkannt worden, der nach Wegscheider[3]) die spezielle Konstitution:



[1]) Ber. **11**, 1673.
[2]) Ber. **4**, 196.
[3]) Monatsh. f. Ch. **3**, 348.

zugeschrieben wird, für die aber nach den Feststellungen von Liebermann und Kleemann[1]) 1886 auch die Struktur eines inneren Anhydrids (Oxylakton):



in Betracht kam.

„Nach meinen bisherigen Erfahrungen — sagte Liebermann damals — scheint bald die eine, bald die andere dieser Formeln dem Verhalten der Opiansäure besser zu entsprechen, doch ist eine endgültige Entscheidung zwischen den beiden vor der Hand noch nicht möglich; es bleibt daher in dieser Hinsicht bisweilen die Wahl zwischen mehreren Formeln.“

Eine weitere Bestätigung erfuhr dieses zwiefache Verhalten der erwähnten Körper durch Racine's[2]) Feststellungen an der o-Aldehydobenzoesäure selbst. Infolge dieser Ergebnisse und Erfahrungen griff die Anschauung Platz, daß die o-Aldehydosäuren tautomere oder desmotrope[3]) Substanzen seien und bald als wahre Aldehydosäuren, bald als Oxylaktone in Reaktion zu treten vermöchten. In diese Tautomerie, die man durch eine Wanderung der Wasserstoffatome — in vorliegendem Falle desjenigen der Carboxylgruppe — erklärt, sind neuerdings Zweifel gesetzt worden. Die Ansicht ist aufgetreten[4]), daß die Aldehydosäureabkömmlinge, die tatsächlich den Laktonring enthalten, sehr wohl von der normalen Form

[1]) Ber. **19**, 2284.

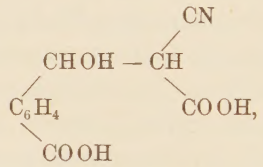
[2]) Ann. **239**, 84.

[3]) Laar, Ber. **18**, 652 (1885). Jacobson, Ber. **21**, 2628. (Anm.)

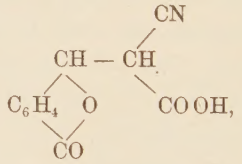
[4]) Wegscheider, Monatsh. f. Chem. **13**, 262.

abgeleitet gedacht werden können, wenn man annimmt, daß sich intermediäre Prozesse abspielen, die in der Addition eines Komplexes, z. B. eines Alkohols[1]), Säurechlorids[2]) oder eines Anhydrids[3]), an die Aldehydogruppe und in unmittelbar darauf erfolgender Abspaltung von Wasser oder Säure aus dem Additionsprodukt bestehen.

Bistrzycki und Wedel[4]) war es gelungen, ein solches Additionsprodukt bei der Kondensation von Phtalaldehydsäure mit Cyanessigsäure in Form einer aldolartigen Verbindung:



die durch Wasserabspaltung leicht in den Laktonkörper überging:

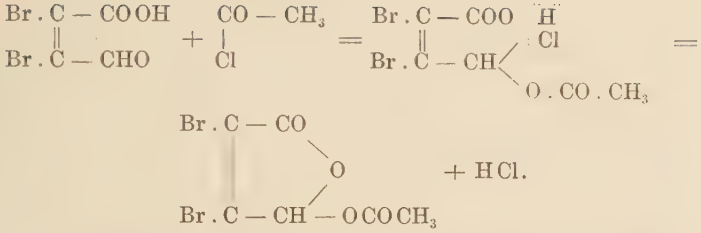


zu isolieren.

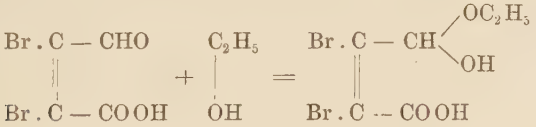
Unter diesem Gesichtspunkte kann man sich in genau derselben Weise die Entstehung eines laktonartigen Acetylproduktes der Mucobromsäure vorstellen[5]), ohne auf die Aldehydsäureformel der letzteren verzichten zu müssen:

---

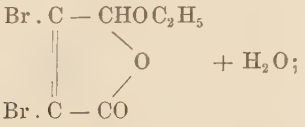
[1]) Beilstein, Handbuch 3. Aufl. I, 908.
[2]) Meyer und Jacobson, Lehrbuch 2. Aufl. I, 1. S. 666.
[3]) Geuther, Ann. **106**, 249.
[4]) Arch. d. Sciences ph. et nat. (Genf), 1899, 390.
[5]) Bistrzycki und Herbst, Ber. **34**, 1011.



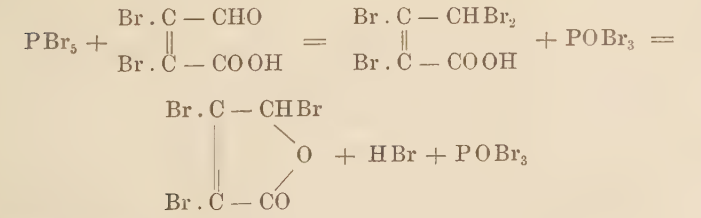
Außer in diesem laktonartigen Derivat der Mucobromsäure muß in anderen ebenfalls eine Laktonisierung angenommen werden: nämlich für die Ester, die durch Kochen der alkoholischen Säurelösung mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhalten wurden, und deren Entstehungsweisen durch intermediäre Anlagerung eines Moleküls Alkohol und durch Abspaltung von Wasser gedeutet werden können[1]):



bzw.



desgleichen für das Mucobromylbromid, das aus der Mucobromsäure durch Erhitzen mit Phosphorbromid



[1]) Simonis, Ber. **34**, 511.

entsteht und bei der Reduktion leicht in das Dibromcrotonlakton übergeht[1]).

Auf Grund dieser Resultate durfte mit Recht geschlossen werden, daß die erhaltenen Derivate ringförmige Struktur besäßen. Die Lösung der Frage, welche Konstitution der Mucobromsäure selbst zugesprochen werden müßte, lag jedoch nicht im Bereich der Ergebnisse und gab auch fernerhin den Anlaß zu Untersuchungen und Diskussionen. Hill und Cornelison sprachen mit Rücksicht auf die erwähnten Verbindungen der Mucobromsäure gleichfalls die Oxylaktonformel[2]) zu, an welcher Ansicht sie auch später nach der Feststellung, daß die Säure gegen Hydroxylamin unter Bildung eines Oxims[3]) reagiere, festhielten. Hill glaubte endlich einen direkten Beweis für diese Anschauung gefunden zu haben, als er bei der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Mucobromsäure die Dibromdiphenylcrotonsäure:

$$\begin{array}{l} Br\,.\,C-COOH \\ \quad\| \\ Br\,.\,C-CH<(C_6H_5)_2 \end{array}$$

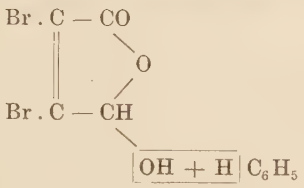
erhielt, deren Konstitution durch Oxydation zu Diphenylessigsäure bestimmt wurde:

$$\begin{array}{l} CH<(C_6H_5)_2 \\ | \\ COOH\,. \end{array}$$

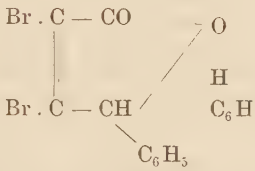
Hill schloß nunmehr, daß die Mucobromsäure die Laktonkonstitution besäße. Er erklärte sich den

[1]) Zentralbl. 1897, II, 569.
[2]) Am. ch. J. **16**, 188—213. Zentralbl. 1894, I, 858.
[3]) Am. ch. J. **16**, 177—207. Zentralbl. 1894, I, 954.

Vorgang offenbar so, daß ein Molekül Benzol gegen die Hydroxylgruppe unter Wasseraustritt reagiere:



und ein zweites sich gleichzeitig unter Sprengung des Laktonringes addiere:



Nach seiner in der Originalabhandlung vertretenen Anschauung wäre nämlich ein Verlauf der Reaktion, in der Art, daß eine Aldehydgruppe zuerst unter Addition von Benzol angegriffen würde, unwahrscheinlich, und ein Fall, bei dem man eine solche Addition notwendig annehmen müßte, läge nicht vor.

Der Schlußfolgerung Hills kann man jedoch nicht bedingungslos beipflichten; denn die Tatsache, daß Aldehydgruppen mit Benzol unter Bildung des Komplexes $-CH(C_6H_5)_2$ reagieren können, ist schon bekannt.

Baeyer[1]) hatte nämlich bereits 1873 durch Einwirkung von Benzol auf einfache Fettaldehyde, bei welchen eine Laktonbildung nicht möglich war, unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel Diphenylmethan-Kohlenwasserstoffe erhalten, Vorgänge, welche die Annahme recht-

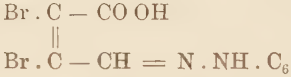
[1]) Ber. 6, 221.

fertigen, daß die Reaktion auch bei der Mucobromsäure — mit Hilfe von Aluminiumchlorid — möglich ist.

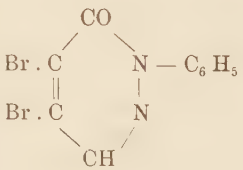
Auch Friedel und Crafts[1]), v. Pechmann[2]), Gresly[3]) haben bei den Darstellungen der Benzoylbenzoesäure, des Phtalophenons, der Triphenylmethancarbonsäure zur Genüge bewiesen, daß Hills Schlußfolgerung nicht als haltbar und zutreffend angesehen werden kann. Eine fernere Stütze fanden diese Anschauungen durch die Arbeit von

Bistrzycki und Simonis[4]), die nachwiesen, daß Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung und ebenso Hydrazinacetat in wäßriger Lösung auf Mucobromsäure einwirken wie auf eine wahre Aldehydosäure.

Sie fanden bei ihren Untersuchungen durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mucobromsäure ein normales Hydrazon — die Mucobromphenylhydrazonsäure:

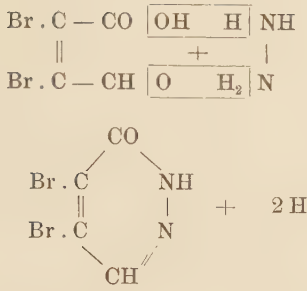


die leicht durch Wasserabspaltung in Phenyldibrompyridazon übergeht:

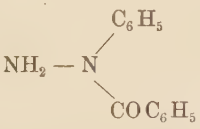


In ähnlicher Weise lieferte Hydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser ein Dibrompyridazon:

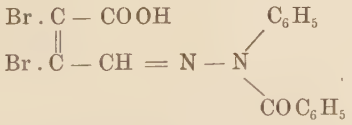
[1]) Compt. rend. **86**, 1368.
[2]) Ber. **14**, 1865.
[3]) Ann. **234**, 234.
[4]) Ber. **32**, 584.



Diese Ergebnisse würden zwar für die Laktonformel der Säure sprechen können, wenn man eine vorübergehende Aufspaltung des Laktonringes durch die basischen Eigenschaften der Reagentien annehmen wollte. Die Annahme konnte jedoch nicht aufrecht erhalten werden, als Simonis nachwies, daß auch das α-Benzoylphenylhydrazin:



mit der Mucobromsäure ein Hydrazon bildet, das in kalter Natriumcarbonatlösung löslich ist und dem zweifellos die Formel:



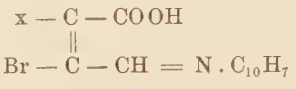
beizumessen ist.

Dieses Benzoylphenylhydrazin zeigt keinen basischen Charakter mehr, und es liegt für die Annahme einer Aufspaltung des Laktonringes kein Grund vor.

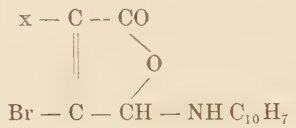
Mit der Klärung der Konstitutionsfrage der Mucobromsäure hat sich Simonis[1]) dann weiterhin

[1]) Ber. **34**. 509.

eingehend beschäftigt und in Gemeinschaft mit von Wyttenbach[1]) auch einen Fall festgestellt, bei dem die beiden Isomeriemöglichkeiten eines Mucobromsäurederivates, d. h. die offene und die geschlossene Form desselben, gefaßt werden konnten. Es war dies das Kondensationsprodukt von Mucobromsäure und β-Naphtylamin unter Wasserabspaltung, das sowohl in der Form:



als auch:



isoliert wurde. Da die letztere Verbindung bei direkter Einwirkung der Komponenten (Mucobromsäure und β-Naphtylamin) entstand, die erstere jedoch nur auf Umwegen über das phenoxymucobromsaure Kalium, dessen Konstitution für die Mucobromsäure selbst nicht beweisend ist, lag hier wiederum die Möglichkeit der Oxylaktonformel für die Mucobromsäure vor.

Es wäre nun von Interesse gewesen, nach weiteren Kondensationsprodukten der Mucobromsäure zu suchen, in welchen diese wie bei der β-Naphtylaminverbindung in der Oxylaktonformel und möglichst in beiden Formeln reagieren würde.

Auf Anilin reagiert die Mucobromsäure nach den Angaben von Simonis[2]) nur in der aldehydischen Form, und zwar entstehen je nach der Anzahl der angewandten Mengen der Base beim Operieren in der Kälte:

[1]) v. Wyttenbach, Inaug.-Dissert. Zürich 1905.
[2]) Ber. **34**, 509 (1901).

I. die Anilsäure:

$$\begin{array}{l} Br.C-COOH \\ \quad\quad\| \\ Br.C-CH=NC_6H_5, \end{array}$$

II. die Anilidoanilsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH-C-COOH \\ \quad\quad\quad\quad\| \\ \quad\quad\quad Br.C-CH=NC_6H_5, \end{array}$$

beim Kondensieren in der Wärme jedoch unter Abgabe von Kohlendioxyd

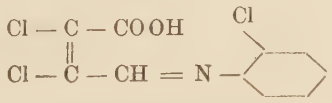
III. das Anilidoanil:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH-CH \\ \quad\quad\quad\quad\| \\ \quad\quad\quad Br.C-CH=NC_6H_5 \end{array}$$

und dessen Derivate.

Collett[1]) hat dann weiter diese Reaktion zwischen der Mucochlorsäure und den drei Chloranilinen studiert und hierbei weitere Kondensationstypen gefunden und interessante Unterschiede der isomeren Chloraniline feststellen können. Da diese Resultate in engem Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit stehen, sollen sie hier kurz erwähnt werden:

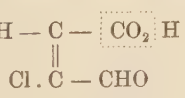
o-Chloranilin lieferte in der Kälte nur die Anilsäure von obigem Typus I:



(o-Chloranilmucochlorsäure)

und in der Wärme nur das CO_2-Abspaltungsprodukt der bisher unbekannten freien Anilidosäure:

IV.



[1]) Inaug.-Diss., Techn. Hochschule Berlin (1903).

m- und p-Chloranilin lieferten übereinstimmend in der Kälte sowohl die Anilsäure (I) als auch die Anilidoanilsäure (II) und in der Wärme das CO_2-Abspaltungsprodukt der letzteren (III), nicht dagegen die Verbindungen des Typus IV, die erst auf Umwegen aus dem Typus III erhalten werden konnten.

Eine Reaktion der Mucochlorsäure in der Oxylaktonformel wurde hierbei nicht beobachtet.

Herr Prof. Dr. Simonis beauftragte mich, diese Studien auf die drei Toluidine zu übertragen und die Unterschiede dieser isomeren Verbindungen in ihrer Wirkung auf die Mucohalogensäuren festzustellen.

Falls das abweichende Verhalten der Naphtylamine durch den schwereren Naphtylkern verursacht wurde, dürften ähnliche Erscheinungen eher bei den Toluyl- als bei den Phenylverbindungen erwartet werden. Dann waren auch Abweichungen in den Reaktionen infolge der verschiedenartigen Basizitätsverhältnisse der Toluidine oder auch auf Grund von „sterischen Hinderungen“ zu erwarten.

Diese Versuche sollen im folgenden beschrieben werden, und zwar sind die Ergebnisse der leichteren Übersicht halber so angeordnet worden, daß zunächst die Verbindungen mit o-Toluidin, dann diejenigen mit p- und endlich mit m-Toluidin beschrieben sind, derart, daß

1. die unter Abkühlung,
2. die ohne solche erhaltenen Substanzen in der Reihenfolge obiger Typen I bis IV aufeinander folgen sollen.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterialien.

Die Mucobromsäure wurde nach der Vorschrift von Simonis[1]) dargestellt durch Oxydation von Furfurol mit Brom und Wasser in einem geeigneten Apparat mit Rückflußkühlung. — Aus 50 g Furfurol werden erhalten etwa 100—110 g reine aus Wasser umkristallisierte Mucobromsäure.

Die Mucochlorsäure wurde ebenfalls nach den Angaben von Simonis[1]) aus Furfurol, Braunstein und Salzsäure dargestellt und aus siedendem Wasser umkristallisiert.

Die ψ-Ester der Säuren bilden sich beim Kochen derselben in absolutem Alkohol auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Aus der Lösung werden sie mit viel Wasser — meist ölig — ausgefällt. Die Öle erstarren bei starker Abkühlung und lassen sich dann abfiltrieren.

Die drei Toluidine wurden käuflich bezogen.

A. Einwirkung von o-Toluidin auf Mucobromsäure und Mucochlorsäure.

I. In der Kälte.

Es wurden Versuche in dreierlei Richtungen angesetzt, d. h. in verschiedenen Mengenverhältnissen, um

1. ein Molekül o-Toluidin
2. zwei Moleküle o-Toluidin
3. drei Moleküle o-Toluidin

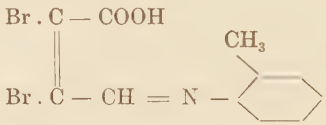
[1]) Ber. **32**, 2084 (1899).

zur Einwirkung auf die Mucobrom- und Mucochlorsäure zu bringen.

Das erste Molekül der Base mußte nach den beim Anilin etc. gemachten Erfahrungen unter Wasseraustritt an der Aldehydgruppe reagieren unter Bildung eines Toluils, während der Austritt von Bromwasserstoff, d. h. der Ersatz des α-Bromatoms gegen den Toluidorest, nicht wahrscheinlich war und tatsächlich auch nicht eintrat.

Dagegen konnte ein solcher bei Anwendung eines zweiten Moleküls o-Toluidin sehr wohl vermutet werden, wie dies ja auch beim Anilin der Fall ist.

Wider Erwarten trat aber eine derartige Reaktion nicht ein, und man erhielt trotz Einwirkung von zwei Molekülen o-Toluidin den gleichen Körper wie bei einem Molekül, nämlich das Mucobromsäure-o-toluil ($C_{11}H_9Br_2NO_2$):

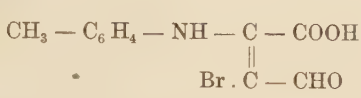


Auch ein Überschuß an o-Toluidin ändert, wenn man für genügende Kühlung Sorge trägt, an diesem Resultat nichts, und das o-Toluidin ist nicht imstande, mit vorstehendem Körper ein Salz oder ein Säureanilid zu bilden. Die Ergebnisse konnten durch Analysieren der entstehenden Produkte unschwer festgestellt werden, denn die Verbindung

1 : 1	mußte	46,1	Proz.	Brom
1 : 2	-	21,4	-	-
1 : 3	-	16,6	-	-

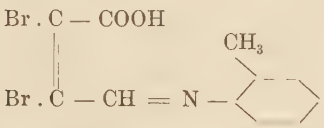
enthalten; es wurden jedoch in allen drei Fällen 46 Proz. Brom gefunden. Auffallend ist, daß niemals ein Austausch von Halogen konstatiert werden konnte,

bevor sich nicht das Toluil gebildet hat, daß also der Typus:



durch Kondensieren nicht erhältlich ist.

Mucobromsäure-o-toluil.



1,3 g Mucobromsäure wurden in 3 ccm absolutem Alkohol gelöst, ebenso 0,54 g o-Toluidin (d. h. äquimolekulare Mengen). Beide Lösungen werden in einem Kältegemisch abgekühlt und dann vereinigt. Bei vorsichtigem Operieren tritt eine Gelbfärbung nicht ein. Nach einiger Zeit, besonders beim Reiben mit einem Glasstabe, tritt Ausscheidung von weißen Kristallen ein, die in ca. 15 Minuten beendigt ist. Zur Erhöhung der Ausbeute kann ein wenig Wasser noch zugesetzt werden. Die Kristalle sind in Äther leicht löslich, auch etwas in absolutem Alkohol, so daß man nur mit stark verdünntem Alkohol auswaschen darf. Der Zersetzungspunkt des Rohproduktes liegt bei etwa 112—115°, und die Ausbeute an demselben beträgt etwa 90 Proz. der theoretisch zu erwartenden (1,5 g).

Die weiße Substanz läßt sich aus warmem absolutem Alkohol umkristallisieren und scheidet sich in schönen, wasserklaren, sechseckigen, flachen Prismen aus. (Dieselben müssen sofort abfiltriert werden, da die Mutterlauge bei längerem Stehen unter Dunkelfärbung zum Verschmieren neigt.)

Der Zersetzungspunkt der Substanz liegt jetzt bei 119°. Sie ist in Soda oder Ammoniak vollkommen klar löslich, während das Rohprodukt, besonders die letzten auf Wasserzusatz erhaltenen Anteile, bei der Behandlung mit Soda einen geringen Rückstand hinterläßt.

Zur Analyse wurde die umkristallisierte Substanz bei 70° getrocknet und ergab folgende Resultate:

I. 0,1821 g Substanz gaben 0,2572 g CO_2 und 0,0485 g H_2O;
II. 0,2044 g Substanz gaben 7,0 ccm N bei 18,5° und 762 mm;
III. 0,1339 g Substanz gaben 0,1463 g AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_9Br_2NO_2$:
I.	C = 38,52 Proz.	38,07 Proz.
	H = 2,98 -	2,40 -
II.	Br = 46,52 -	46,11 -
III.	N = 3,94 -	4,03 -

Die Verbindung ist in den meisten Solventien — Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, Eisessig — löslich, unlöslich nur in Wasser und Ligroin. Beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure färbt sie diese intensiv gelb; beim Verdünnen mit Wasser fällt der größte Teil der Substanz unverändert aus. Setzt man zur Lösung in konzentrierter Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure, so tritt eine intensive Rotfärbung ein. (Reaktion des o-Toluidins, das hierbei Orangerotfärbung gibt.)

Aus ihrer Lösung in Soda oder Ammoniak fällt die Substanz auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als weiße voluminöse Masse mit unverändertem Zersetzungspunkt 119° aus. Daß auch die Zusammensetzung noch unverändert ist, wurde durch folgende Analyse bewiesen:

0,2052 g Substanz gaben 0,2821 g CO_2 und 0,0538 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_9Br_2NO_2$:
C	= 37,50 Proz.	38,07 Proz.
H	= 2,93 -	2,40 -

Die Verbindung ist demnach eine Carbonsäure, und da sie gemäß der Gleichung:

$$C_4H_2Br_2O_3 + C_7H_9N = C_{11}H_9NBr_2O_2 + H_2O$$

entstanden ist, kann sie nur nach dem Schema der sogenannten Schiffschen Basen gebildet sein:

$$\begin{array}{l} Br - C - COOH \\ \quad\;\; \Vert \\ Br - C - CH \vdots O + H_2 \; N - C_6H_4 - CH_3 \end{array}$$

und als solche ist sie entsprechend dem Ausdruck „anil“ als Mucobromsäure-o-„toluil“ zu bezeichnen.

Die Bildung erheblicher Mengen von Nebenprodukten findet nicht statt. Der erwähnte Rückstand von der Behandlung mit Sodalösung ergab bei der Analyse etwas höhere Werte:

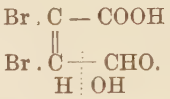
40,7 Proz. C und 3,9 Proz. H

und besaß den Zersetzungspunkt 112°; er wurde im übrigen nicht weiter untersucht. Die Mucobromsäure hat also und nur nach der offenen — aldehydischen — Formel reagiert; hätte sich an der Carboxylgruppe das Anilid gebildet, so könnte die Verbindung in Soda nicht löslich sein, ebenso wie dies bei einer einfachen Salzbildung in hohem Maße wahrscheinlich wäre.

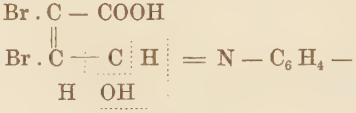
Die mit Salpetersäure vorsichtig neutralisierte Sodalösung gibt mit Metallsalzlösungen folgende Fällungen:

mit Bleiacetat	weiße Fällung
- Kupferacetat . . .	grünliche -
- Silbernitrat . . .	hellgelbe -
- Sublimat	weiße -
- alkalischen Erden .	keine -

Die Alkalisalze lassen sich infolge ihrer Zersetzlichkeit nicht isolieren und entwickeln bei dem Versuche, sie darzustellen, starken Isonitrilgeruch. Die Mucobromsäure (und ihre Derivate) wird nämlich durch Alkali gespalten unter Bildung von Ameisensäure (neben Dibromacrylsäure):



Das Toluil spaltet sich in ähnlicher Weise unter Isonitrilbildung:

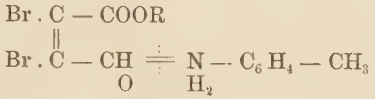


Auch das Blei- und Silbersalz fällt bei dem Niederschlagen aus der Sodalösung nicht in analysenreinem Zustande, da die Säure beim Auflösen in Soda etwas Halogen abspaltet, und man selbst bei vorsichtigem Operieren etwas Halogenblei bezw. Halogensilber in das Salz hineinbekommt. Die Salze gaben deshalb stets zu hohe Werte bei der Analyse. Das Silbersalz löste sich auch nicht gänzlich in Salpetersäure auf, sondern es blieb eine Trübung.

Behandelt man die Säure längere Zeit mit Soda, so erhält man nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat eine Bromsilberfällung.

Es wurde versucht, die Toluilsäure nach Art der Mucobromsäure durch Kochen mit absolutem Alkohol unter Zusatz von 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu verestern. Beim Versetzen mit viel Wasser läßt sich zwar ein in Soda unlöslicher stickstoffhaltiger Ester abscheiden, aber da diese wäßrige Lösung stark toluidinhaltig ist, muß eine teilweise

Spaltung in die Komponenten durch die Schwefelsäure eingetreten sein:



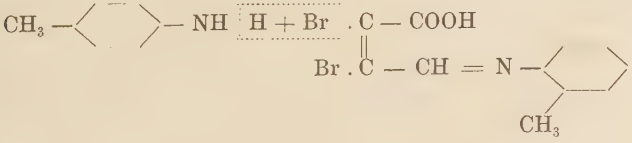
Der entstandene Ester enthält neben dem gesuchten Toluilester auch Mucobromsäureester, der sich nicht entfernen ließ. Als der Versuch ohne Anwendung von Mineralsäure wiederholt wurde, konnte ebenfalls eine weitgehende Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff und o-Toluidin konstatiert werden.

Die Kondensation von Mucobromsäure mit der bimolekularen Menge o-Toluidin wurde mit 1,2 g der Säure und 1,07 g der Base ausgeführt. Es kristallisierten auch hier gelblichweiße Kristalle aus, die aber den gleichen Zersetzungspunkt wie das vorbeschriebene Rohprodukt, nämlich etwa 113 – 115°, besassen und bei der Analyse einen Gehalt von 46,5 Proz. Brom aufwiesen:

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2O_2Br$: 21,45 Proz. Brom

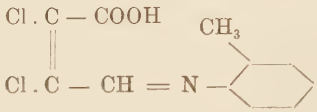
Berechnet für $C_{11}H_9NO_2Br_2$: 46,11 Proz. Brom.

Ein Austritt von Brom hatte demnach nicht stattgefunden, woraus hervorgeht, daß o-Toluidin keine Neigung hat, sich mit mehr als einem Molekül Mucobromsäure in der Kälte zu kondensieren und ein Bromatom in dieser zu ersetzen, wie es die andern Basen vermögen, z. B. das p-Toluidin. Auch ein Überschuß von o-Toluidin ändert hieran nichts. Es war aber zu erwarten, daß das p-Toluidin zum Austausch des Broms in dem o-Toluil befähigt sei:



und diese Vermutung wurde auch durch den Versuch bestätigt. Die Verbindung ist auf Seite 50 beschrieben.

Mucochlorsäure-o-toluil.



Die Kondensation mittels Mucobromsäure verläuft oft anders als die analoge mit Mucochlorsäure (s. S. 36); es wurde deshalb versucht, ob nicht etwa letztere imstande wäre, die Verbindungen mit zwei und drei Molekülen o-Toluidin entsprechend dem Anilin zu liefern. Aber auch hier ergaben die Analysen der erhaltenen Körper, daß sich stets je nur 1 Molekül der Base und der Säure unter Wasseraustritt vereinigen. Es ist deswegen nicht erforderlich, mit genau abgewogenen Mengen zu operieren; die Ausbeute wird durch einen Überschuß von o-Toluidin verbessert.

0,85 g Mucochlorsäure und 0,6 g o-Toluidin wurden in je 3 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösungen stark abgekühlt und vereinigt. Nach etwa 15 Minuten fällt ein kristallisierter weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit einer geringen Menge verdünntem Alkohol ausgewaschen wird. Die Ausbeute betrug stets etwa 70 Proz. der theoretischen. Die Verbindung ist in Alkohol beträchtlich leichter löslich als die Bromverbindung. Da auch hier geringe Mengen eines sodaunlöslichen Nebenproduktes nachgewiesen wurden, mußte die Substanz in Soda gelöst und in möglichster Kälte mit Salzsäure wieder ausgefällt werden. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigt die Sub-

stanz den Schmelzpunkt 109—110° (unter Zersetzung) und bildet weiße, anscheinend rhombische Prismen. Dieselben färben sich nach einiger Zeit etwas gelblich. Die im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz wurde analysiert, und zwar mit folgenden Ergebnissen:

I. 0,2006 g Substanz gaben 0,3720 g CO_2 und 0,0697 g H_2O;
II. 0,1458 g Substanz gaben 0,1642 g $AgCl$;
III. 0,2025 g Substanz gaben 10,1 ccm N bei 20° und 770 mm.

		Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2Cl_2$:
I.	C =	50,58 Proz.	51,15 Proz.
	H =	3,89 -	3,48 -
II.	Cl =	27,84 -	27,52 -
III.	N =	5,80 -	5,42 -

Es hat sich also auch bei der Mucochlorsäure das Toluil von der offenen Formel:

$$\begin{array}{l} Cl - C - COOH \\ \quad\;\; \| \\ Cl \quad C - CH = N - C_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

gebildet, wie die Analyse im Verein mit der Sodalöslichkeit beweist.

Die Verbindung löst sich in den meisten Lösungsmitteln, außer Wasser, Ligroin und Säuren. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure auch schön rot gefärbt.

Eine Sodalösung des Toluils gibt nach dem Neutralisieren folgende Fällungen:

mit Bleiacetat . . .	weiße Fällung
- Silbernitrat . . .	- -
- Kupferacetat . .	grünlichgelbe Fällung
- Sublimat . . .	gelbliche -

Die übrigen üblichen Salzlösungen gaben keine Fällungen. Die Blei- und Silberfällung ist auch in diesem Falle wie bei der Bromverbindung etwas chloridhaltig; es mußte deshalb von einer Analyse der Verbindungen abgesehen werden.

Mit etwa 1proz. alkoholischer Schwefelsäure tritt beim Kochen größtenteils Spaltung in die Komponenten ein, denn es wurde o-Toluidin neben Mucochlorsäureester nachgewiesen. Der in geringer Menge entstandene Toluilester konnte nicht rein erhalten werden. Das mit überschüssigem o-Toluidin erhaltene Produkt gab bei der Chlorbestimmung einen Gehalt von 26,8 Proz. Chlor:

Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2O_2Cl$:	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2Cl$:
10,8 Proz. Chlor	27,5 Proz. Chlor

war also das Mucochlorsäure-o-toluil. Falls sich etwas o-Toluidomucochlorsäure-o-toluil gebildet haben sollte, könnte dies nur in sehr geringer Menge geschehen sein.

Es konnte dagegen das Toluil noch mit einem Mol. m-Toluidin kondensiert werden, wie auf Seite 66 beschrieben wird. Die Möglichkeit des Ersatzes des α-Chloratoms ist noch vorhanden; der Ersatz wird aber durch o-Toluidin in der Kälte nicht bewirkt.

Es sei noch bemerkt, daß auch das o-Chloranilin nur Mucochlorsäure-o-chloranil gibt, so daß der Schluß berechtigt zu sein scheint, daß in o-Stellung substituierte Aniline nicht imstande sind, Halogen der Mucohalogensäuren zu ersetzen.

Die beschriebenen Toluile sind selbst in gut verschlossenen Flaschen nicht haltbar — auch die reinsten weißen Präparate färben sich schon nach wenigen Stunden dunkler und gehen nach einigen Wochen in schwarze schmierige Massen über.

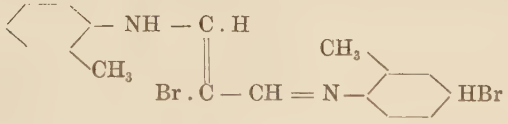
Einwirkung von o-Toluidin.

II. In der Wärme.

1. Auf Mucobromsäure.

Läßt man warme konzentrierte Lösungen von Mucobromsäure und o-Toluidin aufeinander einwirken, so tritt eine so starke Selbsterwärmung ein, daß das Gemisch eine Zeitlang sich im Sieden erhält. Hierbei wird Kohlendioxyd abgespalten.

α-Brom-β-o-toluidoacrolein-o-toluilbromhydrat.



7,63 g Mucobromsäure werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, desgleichen 6,5 g o-Toluidin. Beide Lösungen werden in einem nicht zu kleinen Kolben vereinigt und die heftige Reaktion, falls nötig, durch Eintauchen in kaltes Wasser gemildert. Sobald das Sieden bzw. die Gasentwicklung beendet ist, beobachtet man das Ausscheiden von schönen eigelben Kristallen, und bald erstarrt das ganze Gemisch zu einem Kristallbrei. Nun wird abfiltriert und mit 50proz. Alkohol ausgewaschen. Die Substanz bildet gelbe mikroskopische Nadeln vom Zersetzungspunkt 216—217°. Sie läßt sich gut aus absolutem Alkohol oder Eisessig umkristallisieren und bildet dann warzenförmige Nadelgebilde vom Zersetzungspunkt 218°. Die Analysensubstanz wurde bei 70° getrocknet und ergab dann folgende Resultate:

I. 0,1808 g Substanz gaben 0,3334 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.
II. 0,1546 g Substanz gaben 9,11 ccm N bei 24° und 766,9 mm.
III. 0,2284 g Substanz gaben 0,2112 g Ag Br.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2Br_2$:
I.	C = 50,28 Proz.	49,76 Proz.
	H = 5,02 -	4,39 -
II.	N = 6,75 -	6,82 -
III.	Br = 39,35 -	39,03 -

Die Kohlenwasserstoffbestimmung mußte wegen der äußerst schweren Verbrennlichkeit der Substanz mit Bleichromat und Kaliumbichromat ausgeführt werden.

Die Substanz ist unlöslich in Äther, Benzol und sogar Aceton, löslich nur in siedendem Alkohol oder Eisessig — auch in siedendem Wasser; jedoch tritt hierbei Veränderung ein, wie noch gezeigt wird. Auch Alkali wirkt chemisch verändernd ein.

Mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, braust die Substanz auf unter Bromwasserstoffgasentwicklung. Die entstehende gelbe Lösung wird beim Erhitzen grasgrün und gibt nach starkem Verdünnen eine Bromsilberfällung.

Die Verbindung ist also ein bromwasserstoffsaures Salz einer Base, auf die ich weiter unten noch zurückkommen werde.

Der Bromwasserstoff ist ausgetreten infolge Ersatz des α-Bromatoms durch einen o-Toluidinrest. In der Hitze tritt also die beim Operieren in der Kälte vergeblich gesuchte Reaktion ein. Daß gleichzeitig die an demselben Kohlenstoffatom befindliche Carboxylgruppe sich abspalten würde, war dann vorauszusehen. Die Verbindung hat in Analogie zu der von Collett dargestellten Anilinverbindung die Konstitution:

$$(CH_3 . C_6H_4 - NH - C - \boxed{CO_2}H$$
$$\|$$
$$Br . C - CH = N - C_6H_4 . CH_3) HBr$$

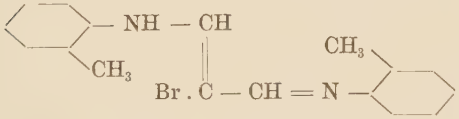
Sie läßt sich am besten als Derivat des Acroleins auffassen und demgemäß wie eingangs bezeichnen.

Die Verbindung ist gegen Wasser empfindlich, und selbst mit kaltem Wasser tritt schon eine merkliche Spaltung ein. Es geht, wie nachgewiesen wurde, o-Toluidinbromhydrat in Lösung. Der unlösliche Teil ist das restierende Spaltungsprodukt — ein Aldehyd —, der auf Seite 33 beschrieben wird. Zunächst soll die aus obigem Bromhydrate in Freiheit gesetzte Base angeführt werden.

Abbauprodukte des α-Brom-β-o-toluidoacrolein-o-toluilbromhydrats,

A. durch verdünnte Soda,
B. durch siedendes Wasser,
C. durch Einwirkung von 30proz. Kalilauge auf das nach B erhaltene Produkt.

A. α-Brom-β-o-toluidoacrolein-o-toluil.



1,7 g des vorbeschriebenen Bromhydrats wurden im Scheidetrichter mit kalter verdünnter Soda und Äther durchgeschüttelt, wobei fast alles in Lösung ging. Die Soda wurde abgelassen, der Äther mit etwas Wasser ausgewaschen, filtriert und abgedampft. Es hinterblieben schöne, etwas gelbliche, unter dem Mikroskop farblose, rhombische Prismen von starkem Glanz, die sich aus zahlreichen Lamellen zusammensetzten. Schmelzpunkt 115°, Ausbeute 1,4 g.

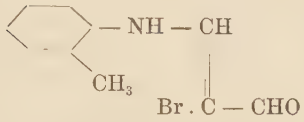
Die Substanz wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert, nach dem Trocknen noch auf 70° erhitzt (wobei eine merkliche Abnahme nicht eintrat) und dann analysiert.

I. 0,1376 g Substanz gaben 0,3150 g CO_2 und 0,0736 g H_2O.
II. 0,1948 g Substanz gaben 13,9 ccm N bei 23° und 767 mm.
III. 0,1447 g Substanz gaben 0,0843 g Ag Br.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2Br_2$:
I.	C = 62,44 Proz.	62,01 Proz.
	H = 6,00 -	5,16 -
II.	N = 8,16 -	8,51 -
III.	Br = 24,78 -	24,32 -

Die Substanz verbrennt sehr schwer und völlig nur bei Anwendung von Bleichromat. Sie ist in den meisten Solventien (Wasser ausgenommen) löslich, besonders in der Wärme. Auch siedendes Ligroin löst merkliche Mengen auf. Bei der Behandlung des vorher beschriebenen Bromhydrats mit Soda hat sich also Bromwasserstoff abgespalten. Im übrigen ist an der Konstitution nichts geändert. Löst man eine Probe in heißem Alkohol und versetzt sie mit einem Tropfen konzentrierter Bromwasserstoffsäure, so fällt das eigelbe Bromhydrat vom Zersetzungspunkt 214° aus. Umgekehrt kann man auch aus der konzentrierten alkoholischen Lösung des Bromhydrats mit einem Tropfen konzentriertem Alkali eine Ausscheidung der freien Base vom Schmelzpunkt 115° erzielen, aber nur in geringer Menge, da sie in Alkohol weit leichter löslich ist als ihr Bromhydrat.

B. α-Brom-β-o-toluidoacrolein.



Wenn man einige Gramm des Bromhydrats (Seite 29) in siedendes Wasser einträgt, geht bei genügender Wassermenge fast alles für einen Moment in Lösung, doch scheidet sich bald ein Teil wieder in verändertem Zustande aus, und zwar ist die vorher bronzegelbe Substanz in farblose, glitzernde Nadeln verwandelt worden. Von diesen wurde abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation erkalten gelassen. Hierbei wurden schöne, glänzende, lange Prismen erhalten, die den Schmelzpunkt 134—135° zeigten. Die unlöslichen Nadeln hatten den gleichen Schmelzpunkt, und die Substanzen waren identisch. Letztere wurden zur Reinigung aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert. Man erhielt hierbei große, fast farblose, dicke Prismen mit wohlausgebildeten Flächen und Winkeln. Sie zeigten den scharfen Schmelzpunkt 137°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1754 g Substanz gaben 0,3202 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.

II. 0,2195 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 22° und 762,5 mm.

III. 0,1456 g Substanz gaben 0,1151 g AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}NBrO$:
I.	C = 49,79 Proz.	50,00 Proz.
	H = 4,40 -	4,16 -
II.	N = 6,14 -	5,83 -
III.	Br = 33,66 -	33,32 -

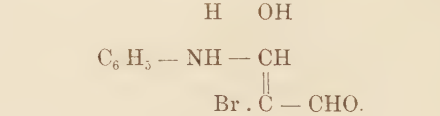
Es ist also durch die Behandlung mit heißem Wasser aus dem Bromhydrat ein Toluidinbromhydrat abgespalten nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{18}N_2Br_2 + H_2O = C_{10}H_{10}NBrO + C_7H_9N \cdot HBr.$$

Dieses Acroleinderivat ist in Äther recht schwer löslich, leichter in Chloroform und Aceton, auch etwas in siedendem Wasser oder Ligroin. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt nicht die bei den Toluilen beobachtete Grünfärbung ein.

C. Brommalonaldehyd.

Der Brommalonaldehyd ist von Lespieau[1]) und neuerdings von Dieckmann und Platz[2]) schon dargestellt worden, und zwar gingen letztere, ohne von den gleichen Arbeiten von Simonis und Collett[3]) Kenntnis zu haben, ebenfalls von dem Anilidobromacrolein aus, das sie mit Kalilauge spalteten:



Ich habe diese Reaktion auf die o-Toluidoverbindung übertragen und verfuhr, wie folgt: 5 g α-Brom-β-o-Toluidoacrolein wurden mit 5 g konzentrierter Kalilauge (3 : 5) zum Sieden erhitzt, sogleich abgekühlt und mit Äther extrahiert. Das abgespaltene

[1]) Compt. rend. **133**, 538 (1901).
[2]) Ber. **37**, 4646 (1904).
[3]) Collett, Inaug.-Diss. Techn. Hochschule, Berlin (1903).

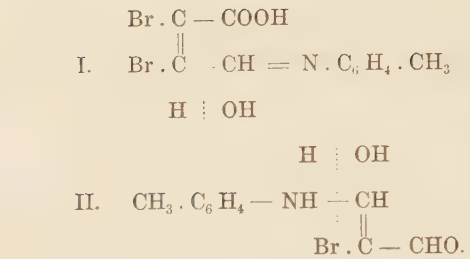
o-Toluidin geht hierbei in Lösung, während der entstandene Aldehyd sich zum Teil als Kalisalz ausscheidet. Auf Zusatz von etwas Wasser geht die Ausscheidung in Lösung. Um den Aldehyd von etwas unverändertem Ausgangsmaterial zu befreien, wurde die alkalische Lösung eben angesäuert und wieder mit Soda übersättigt, da in dieser das Ausgangsprodukt unlöslich ist. Nach dem Filtrieren wird zur Sicherheit noch mehrmals ausgeäthert, dann erst stark angesäuert und, da der Brommalonaldehyd im Wasser gelöst bleibt, Kochsalz zugefügt und noch ca. 10 mal ausgeäthert. Beim Verdunsten scheidet sich der gesuchte Aldehyd in bräunlichen langen Nadeln ab. Ausbeute ca. 1,5 g. Diese wurden auf Ton von etwas Schmiere befreit und dann aus Aceton umkristallisiert. (Zusatz von etwas Benzol erhöht die Ausbeute.) Die Substanz bildet dann wasserklare Prismen vom Schmelzpunkt 143—144° (etwas höher findet schon Zersetzung statt).

0,1658 g Substanz gaben 0,2064 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_3O_2Br$:
Br = 52,97 Proz.	52,98 Proz.

Eine charakteristische Reaktion ist die tiefviolette Färbung einer wäßrigen Lösung mit Eisenchlorid.

Es besteht also ein Unterschied im Verhalten des Mucobromsäuretoluils (I) und des Toluidoacroleins (II) zu konzentriertem Alkali. Ersteres spaltet sich zwischen zwei Kohlenstoffen in Dibromacrylsäure und Isonitril (siehe S. 24); letzteres wird gleichsam nur verseift zwischen Stickstoff und Kohlenstoff:

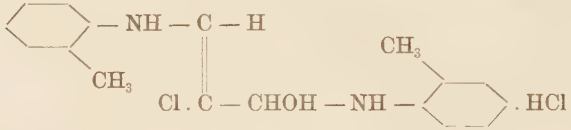


Einwirkung von o-Toluidin.

II. In der Wärme.

2. *Auf Mucochlorsäure.*

α-Chlor-β-o-toluidoacrolein-o-toluilhydratchlorhydrat.



Die Kondensation mit Mucochlorsäure in der Hitze verläuft anders als diejenige mit Mucobromsäure. Schon bei der Darstellung gelang es zunächst nicht, trotz sichtbarer Reaktion ein Reaktionsprodukt zur Abscheidung zu bringen. Erst nach mehrmaligem Wiederholen des Versuches war dies unter Schwierigkeiten zu erreichen. Man muß nämlich folgendermaßen verfahren: 10 g Mucochlorsäure (in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst) werden in einem geräumigen Kolben mit einem Gemisch von 13 g o-Toluidin und etwa 5 ccm absolutem Alkohol versetzt. Die hierbei eintretende überaus heftige Reaktion muß durch Eintauchen des Gefäßes in Eiswasser abgeschwächt werden. Nachher wird die Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Bei starkem

Abkühlen und nach längerem Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt als orangegelber, körniger Körper ab. (Wasserzusatz ist durchaus zu vermeiden.)

Ausbeute 15 g; bei anderen Ansätzen auch geringer. Der Schmelzpunkt der hierbei erhaltenen Substanzen lag stets gleichmäßig bei 188—190° unter teilweiser Zersetzung. Zur Analyse mußte die lufttrockene Substanz noch in der Wärme getrocknet werden und verlor bei 90° stets noch etwa 3 Proz. an Gewicht. Es wurde dann gefunden:

I. 0,2111 g Substanz gaben 0,4677 g CO_2 und 0,1148 g H_2O.

II. 0,1586 g Substanz gaben 11,5 ccm N bei 24,5° und 763,2 mm.

III. 0,1500 g Substanz gaben 0,1270 g AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2Cl_2O$:
I.	C = 60,42 Proz.	60,18 Proz.
	H = 6,09 -	5,90 -
II.	N = 8,20 -	8,26 -
III.	Cl = 20,93 -	20,95 -

(Verbrannt wurde mit Bleichromat und Kaliumbichromat.)

Die Substanz ist also nicht der auf Seite 29 beschriebenen Bromverbindung analog zusammengesetzt, sondern enthält ein Mol. H_2O mehr als diese. Um dessen ganz sicher zu sein, wurden von anderen Ansätzen noch weitere Kontrollanalysen gemacht, welche zu folgenden Zahlen führten:

I. 0,1563 g Substanz gaben 0,1322 g AgCl.

II. 0,1960 g Substanz gaben 14,4 ccm N bei 22,5° und 763 mm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2Cl_2O$:
I.	Cl = 20,90 Proz.	20,95 Proz.
II.	N = 8,38 -	8,26 -

Die Formel $C_{17}H_{18}N_2Cl_2$ würde verlangen für N 8,72 Proz. und Cl 22,12 Proz. Der Vorgang verläuft in diesem Falle nach der Gleichung:

$$C_4H_2Cl_2O_3 + 2\,C_7H_9N = C_{17}H_{20}N_2Cl_2O + CO_2,$$

d. h. die Kondensation vollzieht sich ohne Austritt von Wasser. Da solches auch beim Trocknen auf 90° (bis zur Gewichtskonstanz) nicht fortging, wird es vermutlich nicht als Kristallwasser enthalten sein; die Verbindung dürfte vielmehr die Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l}(CH_3 - C_6H_4 - NH - CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad Cl - C - CHOH - NH - C_6H_4 - CH_3)\,HCl\end{array}$$

besitzen. Die Substanz läßt sich ohne Änderung der Zusammensetzung aus absolutem Alkohol umkristallisieren und schmilzt dann scharf bei 196° unter Zersetzung. Sie bildet gelbe, zu Körnern geballte kleine Nadeln. Die von der analogen Bromverbindung abweichende Zusammensetzung ändert an den gleichen Eigenschaften der Verbindungen nichts. Wie das beschriebene Bromhydrat ist die vorliegende Chlorverbindung löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Äther, Aceton, Benzol und Ligroin. Gegen Wasser ist sie empfindlich, und es tritt selbst schon mit kaltem Wasser eine teilweise Spaltung in salzsaures o-Toluidin und o-Toluidochloracrolein ein:

$$\begin{array}{l}(CH_3 . C_6H_4 - NH - CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad Cl\,C - CHO \,|\, H - NH - C_6H_4 . CH_3)\,HCl.\end{array}$$

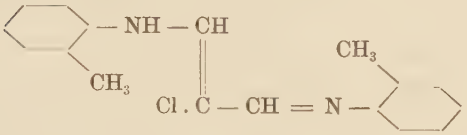
Auf Zusatz von Soda erhält man deshalb eine ölige milchige Fällung des o-Toluidins. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert das Acroleinderivat nach einigen Tagen in prächtigen Prismen vom

Schmelzpunkt 129° aus. Die Spaltung wird jedoch erst in der Hitze vollständig, wie weiter unten beschrieben wird.

Abbauprodukte des α-Chlor-β-o-toluidoacrolein-o-toluilhydratchlorhydrats.

A. Durch verdünnte Soda.
B. Durch siedendes Wasser.
C. Durch Einwirkung von 30 proz. Kalilauge auf das nach B erhaltene Produkt.

A. α-Chlor-β-o-toluidoacrolein-o-toluil.



Wenige Gramm des Chlorhydrates wurden mit verdünnter Sodalösung und Äther in einem Scheidetrichter geschüttelt; hierbei spaltete sich HCl und H_2O ab, und das Produkt zeigte sich nunmehr in Äther löslich. Der Äther wurde filtriert, abgedunstet und der Rückstand aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert. Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt 83° und bildete farblose, lange, durchsichtige Nadeln (zu Warzen vereinigt). Die Analysen ergaben:

I. 0,1960 g Substanz gaben 0,5122 g CO_2 und 0,1096 g H_2O.
II. 0,1507 g Substanz gaben 0,0766 g AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2Cl$:
I.	C = 71,30 Proz.	71,20 Proz.
	H = 6,26 -	5,97 -
II.	Cl = 12,86 -	12,48 -

Trotz der verschiedenen Zusammensetzung der Chlor- und Bromverbindungen ist also aus ersterer doch das analoge Abbauprodukt entstanden, und durch Fortnahme des Chlorwasserstoffs ist die labile Form

$$— CHOH — NH —$$

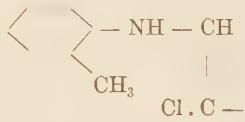
in die stabile

$$— CH = N —$$

übergegangen.

In den meisten Lösungsmitteln ist die Verbindung sehr leicht löslich — auffallenderweise immer mit intensiv gelber Farbe, trotzdem sie selbst fast farblos ist. In Wasser, auch in heißem, ist sie völlig unlöslich.

B. α-Chlor-β-o-toluidoacrolein.



Portionen von etwa 1—2 g des durch direkte Vereinigung von Mucochlorsäure und o-Toluidin in der Wärme entstandenen Chlorhydrates werden in einem großen Becherglas mit siedendem Wasser übergossen und die Flüssigkeit nochmals aufgekocht. Außer geringen Mengen öliger Schmiere geht alles in Lösung, und nach dem Filtrieren und Erkalten erhält man schöne, gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 129°. Diese können aus wenig absolutem Alkohol zu dicken, gut ausgebildeten Kristallen umkristallisiert werden.

I. 0,2032 g Substanz gaben 0,4573 g CO_2 und 0,0991 g H_2O.

II. 0,2031 g Substanz gaben 12,6 ccm N bei 23° und 766,5 mm.

III. 0,1423 g Substanz gaben 0,1045 g Ag Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}NClO$:
I.	C = 61,38 Proz.	61,38 Proz.
	H = 5,46 -	5,11 -
II.	N = 7,09 -	7,16 -
III.	Cl = 18,16 -	18,16 -

Es ist also aus dem angewandten Chlorhydrat salzsaures o-Toluidin abgeschieden worden:

$$(CH_3 - C_6H_4 - NH - \underset{\displaystyle Cl\,C - CHO\,H - NH - C_6H_4 . CH_3)\,HCl}{\underset{\|}{CH}}$$

Der entstandene Aldehyd ist in Äther und Ligroin schwer löslich, leichter in Chloroform, Benzol, Aceton und heißem Wasser.

Die Verbindung kann auch erhalten werden, wenn man das Chlorhydrat mit kaltem Wasser behandelt. Nach einigen Tagen scheiden sich aus dem Filtrat die Prismen vom Schmelzpunkt 129° ab. Zum Beweise der gleichen Zusammensetzung wurden sie analysiert:

0,1374 g Substanz gaben 0,1005 AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}NClO$:
Cl = 18,09 Proz.	18,16 Proz.

C) Chlormalonaldehyd.

$$\begin{array}{l} HO - CH \\ \quad\;\; \| \\ Cl - C - CHO \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{l} \quad\;\; CHO \\ \quad\;\; | \\ Cl . CH - CHO \end{array}$$

Der Chlormalonaldehyd ist wie sein Bromanalogon schon von Dieckmann und Platz[1]) dargestellt worden.

Ich habe die Verbindung aus α-Chlor-β-o-Toluidoacrolein genau in der gleichen Weise dargestellt, wie

[1]) Ber. **37**, 4643 (1904).

auf S. 34 angegeben ist. Die Reaktion verläuft viel glatter als bei der Bromverbindung; die aus Aceton-Benzol umkristallisierte Substanz bildet wasserklare Prismen vom Schmelzpunkt 148° [kurz darüber tritt Zersetzung ein][1]).

0,1708 g Substanz gaben 0,2300 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_3H_3O_2Cl$:
Cl = 33,30 Proz.	33,29 Proz.

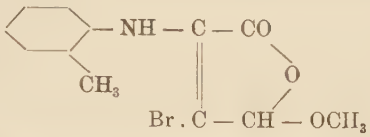
Die Eigenschaften der Verbindung stimmen mehr auf die „Enol"formel als auf die „Dialdehydo"formel, da die wäßrige Lösung blaues Lackmuspapier rötet und durch Eisenchlorid intensiv violettrot gefärbt wird.

Einwirkung von o-Toluidin auf Mucobrom- und Mucochlorsäure-ψ-methylester.

Simonis hat durch Einwirkung der Pseudoester der Mucohalogensäuren auf Anilin Kondensationsprodukte erhalten, die sich durch Austritt von Halogenwasserstoff bilden. Er ließ die alkoholischen Lösungen der Komponenten mehrere Tage in der Kälte stehen. Ich habe diese Reaktion auf die Toluidine übertragen und dabei gefunden, daß sie besser und schneller in der Hitze verläuft. Die alkoholischen Lösungen werden zusammengekocht und das Filtrat mit Wasser ausgefällt. Ich habe mich auf die Anwendung der Methylester beschränkt.

[1]) Dieckmann und Platz geben als Zersetzungspunkt 144° an.

o-Toluidomucobromsäure-ψ-methylester.



1,36 g Mucobromsäure-ψ-methylester und 1,07 g o-Toluidin werden in absolutem Alkohol gelöst, die Lösungen vereinigt und aufgekocht. Dann wird die Mischung in viel Wasser gegossen und das überschüssige Toluidin mit Mineralsäure gelöst, der Rückstand abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Bei langsamer Kristallisation bildet die Substanz dann kleine, fast farblose Körner, die unter dem Mikroskop sich als Nadelgebilde erkennen lassen, vom Schmelzpunkt 120°.

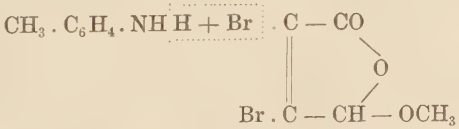
Analysen:

I. 0,1892 g Substanz gaben 0,3340 g CO_2 und 0,0709 g H_2O.

II. 0,1515 g Substanz gaben 6,8 ccm N bei 24° und 766 mm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}NBrO_3$:
I.	C = 48,14 Proz.	48,32 Proz.
	H = 4,20 -	4,02 -
II.	N = 4,99 -	4,70 -

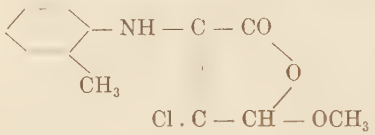
Der Vorgang verläuft also nach dem Schema:



Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Aceton löslich, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Beim Erwärmen mit konzentrierter

Schwefelsäure wird diese tiefgrün gefärbt, welche Färbung mit Wasser wieder verschwindet.

o-Toluidomucochlorsäure-ψ-methylester



wurde aus 1,84 g Mucochlorsäureester und 2,14 g o-Toluidin in der gleichen Weise dargestellt. Die Ausbeute an Rohprodukt ist befriedigend. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 124° und bildet lange, spitze, farblose Prismen. Die Analysen ergaben:

I. 0,1312 g Substanz gaben 6,75 ccm N bei 26° und 763,5 mm.
II. 0,1399 g Substanz gaben 0,0817 g AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}NClO_3$:
I.	N = 5,77 Proz.	5,53 Proz.
II.	14,44 -	14,01 -

Es ist also auch in diesem Falle ein Chloratom durch den Toluidorest ersetzt. Die Substanz ist in Äther schwerer löslich als in Aceton und Chloroform.

B. Einwirkung von p-Toluidin auf Mucobromsäure und Mucochlorsäure.

I. In der Kälte.

Die Kondensationen wurden in der gleichen Weise versucht, wie sie beim o-Toluidin beschrieben worden sind (S. 21 ff.). Auffallenderweise war aber das Resultat ein anderes.

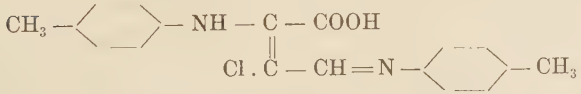
Während nämlich das o-Toluidin sich mit der Mucochlorsäure nur im Verhältnis von 1 : 1 unter Wasseraustritt verbindet, zeigt das p-Toluidin hierzu keine Neigung, sondern es wirken sogleich zwei Moleküle desselben ein unter Abspaltung von Wasser und Salzsäure — selbst wenn man nur ein Molekül der Base oder noch weniger anwendet. Dieser Unterschied des p-Toluidins gegenüber dem o-Toluidin ist bemerkenswert und wird vielleicht durch den basischeren Charakter des p-Toluidins verursacht. Das Besetztsein der p-Stellung im p-Toluidin kann nicht die Ursache sein; denn, wie Collett gezeigt hat, reagiert das p-Chloranilin durchaus normal, d. h. bei der Kondensation äquimolekularer Mengen unter Bildung des einfachen Anils ohne Halogenersatz.

Bei dem p-Toluidin wurden also diese gesuchten Verbindungen nicht erhalten — auf die Anführung der experimentellen Unterlagen und zahlreichen Analysen soll der Kürze halber verzichtet werden. Der Typus des Mucobrom- und Mucochlorsäure-p-toluils scheidet also aus, und ich kann gleich zu den

Verbindungen mit 2 Molekülen p-Toluidin

übergehen.

p-Toluidomucochlorsäure-p-toluil.



Mehrere Ansätze von je 0,85 g Mucochlorsäure und 1,07 g p-Toluidin wurden in je 3 ccm absolutem Alkohol gelöst, auf — 15° abgekühlt und vereinigt. Das nach kurzer Zeit ausfallende Rohprodukt wurde in Soda gelöst, von einem geringen Rückstand ab-

filtriert und das stark abgekühlte Filtrat mit verdünnter, kalter Schwefelsäure ausgefällt. Die gelbe Fällung wurde mit eiskaltem Wasser gut ausgewaschen[1]), getrocknet und sogleich analysiert:

I. 0,2045 g Substanz gaben 0,4878 g CO_2 und 0,1000 g H_2O.

II. 0,1933 g Substanz gaben 13,3 ccm N bei 20° und 771,5 mm.

III. a) 0,1554 g Substanz gaben 0,0699 g AgBr;
b) 0,2318 g Substanz gaben 0,1002 g AgBr.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2O_2Cl$:
I.	C = 65,05	Proz.	65,85 Proz.
	H = 5,49	-	5,23 -
II.	N = 8,03	-	8,50 -
III. a)	Cl = 11,12	-	10,81 -
b)	Cl = 10,69	-	

Die Substanz bildet kleine, gelbe, prismatische Nadeln. (Die Verbindungen mit einem Toluidinrest sind stets weiß.) Sie ist in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther, Ligroin unlöslich — auch in siedendem Alkohol, Aceton und Chloroform noch recht schwer löslich. Eisessig löst leicht, ebenso verdünnte Soda, wenn die Substanzprobe frisch bereitet ist, was den Säurecharakter der Verbindung beweist.

Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt Lösung unter Orangefärbung ein, mit Kalilauge ebenfalls unter Gelbfärbung.

Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen von 165° ab (unter Gasentwicklung). Diese Zersetzung vollzieht sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, und daher muß man die Substanz stets möglichst kühl halten. Bei Be-

[1]) Der Grund für das andauernde Operieren in möglichster Kälte wird weiter unten erklärt.

reitung der Analysensubstanz waren deshalb die beschriebenen Vorsichtsmaßregeln erforderlich. Die Substanzen sind daher auf die Dauer auch nicht haltbar und verlieren die Löslichkeit in Soda. Durch die so leichte Abspaltung von Kohlendioxyd ist der Eintritt der p-Toluidogruppe in der α-Stellung zum Carboxyl erkennbar und die Abspaltung der letzteren durch Überlastung des α-Kohlenstoffatoms erklärlich:

$$\begin{array}{l} CH_3 - C_6H_4 - NH - C - CO_2 . H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad Cl . C - CH = N - C_6H_4 - CH_3 \end{array}$$

Die hierbei entstehende Verbindung wird später noch bei den Kondensationsprodukten in der Wärme beschrieben werden.

Mit überschüssigem p-Toluidin tritt nicht Salzbildung an der Carboxylgruppe ein, sondern es bildet sich ebenfalls die freie Toluidosäure, wie die Löslichkeit in Soda und eine Chloranalyse beweist:

0,1499 g Substanz gaben 0,0683 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2O_2Cl$:
Cl = 11,20 Proz.	10,81 Proz.
	Berechnet für $C_{25}H_{26}N_3O_2Cl$:
	Cl = 8,16 Proz.

Salze. Einige Gramm der Säure wurden in verdünnter Soda gelöst und die Lösung mit Salpetersäure neutralisiert. Von einer geringen Fällung wurde abfiltriert. Diese neutrale Natriumsalzlösung gab keine Fällung mit Sublimatlösung, keine Fällung mit den Chloriden der alkalischen Erden. Die entsprechenden Salze sind also wasserlöslich. Dagegen erhält man folgende Niederschläge: mit Bleiacetat einen rötlichweißen, mit Silbernitrat einen gelblichweißen, die sich in Salpetersäure löslich zeigten.

Die Gefahr, daß die Salze durch Chloride verunreinigt seien, liegt bei den Toluidotoluilen nicht vor. Diese unlöslichen Salze wurden analysiert; doch ergaben die so erhaltenen Salze stets etwas zu hohe Werte für das Metall, vermutlich durch Bildung von Karbonaten, da sich die aus der Soda freigemachte Kohlensäure nicht leicht gänzlich entfernen läßt. Es wurde deshalb folgendermaßen verfahren:

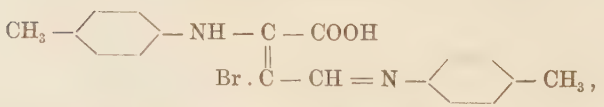
Überschüssige Säure wurde in verdünntem Ammoniakwasser eingetragen und so lange geschüttelt, als noch eine Lösung eintrat. Sobald der Geruch nach Ammoniak fast verschwunden war, wurde von der überschüssigen Säure abfiltriert. Das Filtrat wurde dann einerseits mit Silbernitrat, andererseits mit Kupferacetatlösung ausgefällt.

Das Silbersalz bildet etwas gelbliche Flocken (mikroskopisch kleine Nadeln) und schwärzt sich an der Luft und am Licht leicht.

Das Kupfersalz fällt als gelbgrüner Niederschlag. Die Analysen dieser Salze zeigten auch in diesem Falle stets um einige Prozente zu hohe (variabele) Werte, weshalb ich auf die Anführung derselben verzichten muß.

Die entsprechende Bromverbindung, das:

p-Toluidomucobromsäure-p-toluil,



ist schon von Simonis[1]) kurz beschrieben worden. Er verwandte auf 1 Mol. Mucobromsäure 2 Mol. der Base.

[1]) Ber. **34**, 516 (1901).

Ich konnte feststellen, daß die gleiche Verbindung auch bei Verwendung von nur 1 Mol. der Base entsteht, und habe dabei wie folgt operiert:

Äquimolekulare Mengen (1,3 g : 0,45 g) der Säure und Base wurden in Alkohol gelöst, abgekühlt und vereinigt. Die Lösung färbte sich gleich gelb. Nach einiger Zeit begann die Kristallisation, und die Lösung erstarrte bald zu einem Kristallbrei. Die beim Abfiltrieren erhaltene Mutterlauge zeigte Bromwasserstoffreaktion, wodurch die Abspaltung von Brom erwiesen war.

Bei der Analyse erhielt ich dann auch nicht die auf das einfache Toluil berechneten Werte, sondern diejenigen für das Toluidotoluil.

0,1497 g Substanz gaben 10,0 ccm N bei 24° und 763,5 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2O_2Br$, d.i. 1:2:
N = 7,57 Proz.	7,51 Proz.

Berechnet für $C_{11}H_9NO_2Br_2$, d.i. 1:1:
N = 4,03 Proz.

Hieraus ergibt sich der Eintritt von 2 p-Toluidinresten in die Mucobromsäure. Der erhaltene Körper zeigte auch denselben Schmelzpunkt, 165—168°, wie die aus 2 Mol. erhaltene Verbindung.

Der Charakter als Säure wird durch ihre Löslichkeit in Soda erwiesen. Die Verbindung löst sich ferner in Alkohol, nicht dagegen in Benzol und Äther.

Eine neutrale Natriumsalzlösung wird durch Bleiacetat und Silbernitrat gefällt, und zwar entstehen weiße Niederschläge, während Kupferacetat eine grasgrüne Fällung gibt.

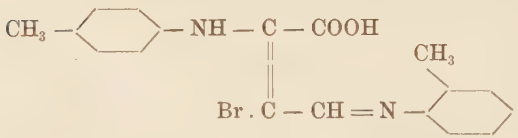
Das p-Toluidinsalz dieser Säure wurde nicht erhalten. Denn als ich einen Überschuß von p-Toluidin

zur Einwirkung brachte, wurde trotzdem nur die beschriebene Säure erzielt, wie die Sodalöslichkeit und die Analyse bewiesen:

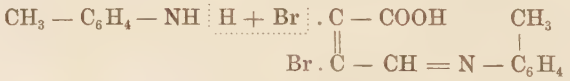
I. 0,2012 g Substanz gaben 12,7 ccm N bei 20,5° und 758,5 mm.
II. 0,1569 g Substanz gaben 0,0822 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2O_2Br$:
I. N = 7,3 Proz.	7,57 Proz.
II. Br = 22,3 -	21,72 -

p-Toluidomucobromsäure-o-toluil,



wurde durch Kondensation des auf Seite 21 beschriebenen o-Toluils der Mucobromsäure mit 1 Mol. p-Toluidin erhalten. Letzteres ist im Gegensatz zum o-Isomeren zum Ersatz des Bromatoms befähigt:



2,5 g Mucobromsäure-o-toluil mit 0,77 g p-Toluidin geben, in Alkohol gelöst und kalt zusammengegossen, eine intensive Gelbfärbung. Der sich allmählich bildende eigelbe Niederschlag wurde mit 50 proz. Alkohol ausgewaschen und bildet mikroskopisch kleine, dicke, gelbe Prismen, die in Soda löslich sind. Beim Erhitzen spaltet sich Kohlendioxyd ab, und zwar bei etwa 149° unter völliger Zersetzung.

Die vakuumtrockene Substanz wurde mit folgenden Resultaten analysiert:

I. 0,2025 g Substanz gaben 0,4272 g CO_2 und 0,0908 g H_2O.
II. 0,1803 g Substanz gaben 11,3 ccm N bei 18° und 760,5 mm.
III. 0,1265 g Substanz gaben 0,0648 g Ag Br.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2O_2Br$:
I.	C = 57,55 Proz.	57,91 Proz.
	H = 5,03 -	4,56 -
II.	N = 7,27 -	7,51 -
III.	Br = 21,80 -	21,45 -

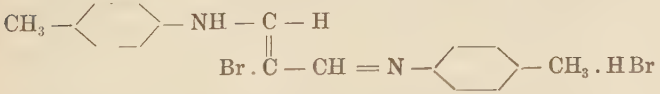
Die Substanz ist in Soda völlig löslich — also eine Carbonsäure — zeigt im übrigen aber nur geringe Löslichkeit in den gewöhnlichen Solventien. Eisessig löst am besten. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure tritt für einen Moment Lösung ein, mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Rotbraunfärbung.

Einwirkung von p-Toluidin.

II. In der Wärme.

1. Auf Mucobromsäure.

α-Brom-β-p-toluidoacrolein-p-toluilbromhydrat.



7,63 g Mucobromsäure und 6,5 g p-Toluidin werden in je 12 ccm warmem absoluten Alkohol gelöst und die erkalteten Lösungen behutsam in einem größeren Kolben vereinigt. Die heftige Reaktion muß zwar anfangs durch Abkühlen gemildert werden, wird aber später nur durch Erhitzen auf dem Dampfbade vollendet.

Das ausgeschiedene gelbe Rohprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert; es bildete schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 211—218° (unter allmählicher Zersetzung).

Analysen:

I. 0,2079 g Substanz gaben 0,3782 g CO_2 und 0,0859 g H_2O.

II. 0,1982 g Substanz gaben 10,9 ccm N bei 19° und 766,5 mm.

III. 0,1484 g Substanz gaben 0,1362 g Ag Br.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2Br_2$:
I.	C = 49,62 Proz.	49,76 Proz.
	H = 4,68 -	4,43 -
II.	N = 6,41 -	6,82 -
III.	Br = 39,07 -	39,03 -

Die Verbindung ist in heißem Alkohol und Eisessig löslich, in Äther, Wasser und Benzol unlöslich. Mit Wasser tritt beim Kochen eine Veränderung unter Spaltung ein.

Der Abbau der Verbindung wurde wiederum wie bei der analogen o-Toluidinsubstanz ausgeführt:

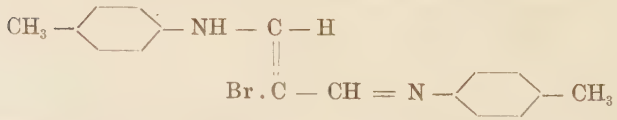
A. durch verdünnte Soda,

B. durch siedendes Wasser. Auf die Spaltung,

C. durch konzentriertes Alkali,

die zweifellos wieder denselben Brommalonaldehyd liefert, wurde verzichtet.

A. α-Brom-β-p-toluidoacrolein-p-toluil



bildet sich beim Schütteln des vorhergehenden bromwasserstoffsauren Salzes mit verdünnter Soda und

Äther (zweckmäßig im Scheidetrichter). Die freie Base geht dann in den Äther über und bleibt beim Filtrieren und Verdunsten desselben in Form von gelben glänzenden Prismen zurück. Schmelzpunkt 164° u. Z.

Die bei 80° getrocknete Substanz ergab folgende Analysenzahlen:

I. 0,1900 g Substanz gaben 13,5 ccm N bei 23,5° und 764,5 mm.

II. 0,1441 g Substanz gaben 0,0830 g Ag Br.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2Br$:
I.	N = 8,08 Proz.	8,51 Proz.
II.	Br = 24,52 -	24,32 -

Die Substanz ist löslich in heißem Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig — ferner in sehr viel Äther.

Dieselbe Verbindung konnte auch noch auf eine andere Weise dargestellt werden, nämlich durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der auf Seite 48 beschriebenen Säure:

$$CH_3 - C_6H_4 - NH - \underset{\underset{Br.C - CH = N - C_6H_4 - CH_3}{\|}}{C} - \boxed{CO_2}H$$

Man erhitzt dieselbe im Trockenkasten zunächst auf 50—60° und später bis zur Gewichtskonstanz auf etwa 80°. Die gelbe Substanz färbt sich dabei dunkler und verliert ihre Löslichkeit in Soda. Das Freiwerden von Kohlendioxyd wurde durch Barytwasser nachgewiesen. Die mit Soda gewaschene Substanz wurde mit Äther aufgenommen und später aus Alkohol umkristallisiert. Sie besaß den gleichen Schmelzpunkt 164° und auch sonst die gleichen Eigenschaften wie die nach voriger Methode erhaltene Verbindung.

Zur Sicherheit wurde eine Analyse ausgeführt:

0,1767 g Substanz gaben 0,1014 g Ag Br.

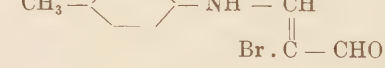
Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2Br$:
Br = 24,42 Proz.	24,32 Proz.

Die Abspaltung von Kohlendioxyd aus obiger Säure kann auch durch Erhitzen einer alkoholischen Suspension derselben geschehen, wie qualitativ nachgewiesen wurde.

Beim Behandeln des so erhaltenen Acroleintoluils mit Bromwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung tritt unter Erwärmung Salzbildung ein, und es entsteht das auf Seite 51 beschriebene Bromhydrat, das seinerseits wiederum in konzentrierter alkoholischer Lösung auf Zusatz von einem Tropfen Alkali die freie Base ausfällen läßt. Der Zusammenhang zwischen den einzelnen Verbindungen ist also ein sehr enger.

(Eine weitere Darstellung des α-Brom-β-p-toluidoacrolein-p-toluils s. S. 56.)

B. α-Brom β-p-toluidoacrolein.



Einige Gramm des Bromhydrates (S. 51) wurden mit viel siedendem Wasser behandelt, wobei fast alles in Lösung ging. Die beim Erkalten sich ausscheidende Substanz ist mit der ungelösten identisch, aber viel reiner. Sie bildet etwas gelbliche, filzige Nadeln vom Schmelzpunkt 134°. Die Ausbeute ist gut.

Daß sich bei dieser Behandlung nach der Gleichung:

p-Toluidinsalz gebildet hatte, konnte in der wäßrigen Lösung qualitativ nachgewiesen werden.

Die neue Verbindung zeigte die vermutete Zusammensetzung $C_{10}H_{10}NBrO$, wie folgende Analysen bewiesen:

I. 0,1958 g Substanz gaben 9,7 ccm N bei 22° und 759 mm.
II. 0,1711 g Substanz gaben 0,1337 g Ag Br.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}NBrO$:
I.	N = 5,63 Proz.	5,83 Proz.
II.	Br = 33,26 -	33,32 -

Die Substanz löst sich in Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig, etwas auch in heißer Salzsäure; unlöslich ist sie in Wasser und Ligroin.

Der Aldehyd läßt sich mit einem weiteren Molekül primärer Base wieder kondensieren, wobei man die Möglichkeit hat, gemischte Verbindungen zu erzeugen:

z. B. das p-Toluido-o-anil oder o-toluil.

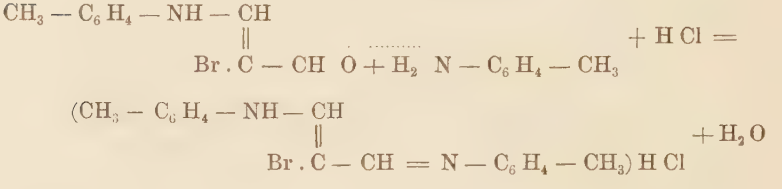
Dargestellt wurde wegen der leichteren Identifizierung das p-Toluil, wobei dann die auf S. 52 beschriebene Verbindung erhalten wurde.

Als man äquivalente Mengen des Aldehyds und p-Toluidin in heißer alkoholischer Lösung zusammenbrachte, trat keine Reaktion ein. Setzte man aber einige Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzu, so färbte sich die Lösung sofort dunkelgelb, und es schieden sich beim Abkühlen zu Warzen vereinigte, goldgelbe, feine Nadeln aus. Der hohe Schmelzpunkt (234° u. Z.) derselben ließ schon das Vorliegen eines

Chlorhydrats erwarten, und die Analyse bestätigte ihre Zusammensetzung ($C_{17}H_{18}N_2BrCl$) als

β-p-Toluido-α-bromacrolein-p-toluilchlorhydrat,

das also nach der Gleichung:



entstanden war.

0,1216 g Substanz gaben (bei 80° getrocknet) 0,1121 g Halogensilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2BrCl$:
Halogen 32,10 Proz.	31,60 Proz.

Aus der Mutterlauge dieser Substanz fielen über Nacht lange, gelbe Nadeln aus, die aber den viel niedrigeren Schmelzpunkt 163° zeigten. Diese hatten die Eigenschaften der auf Seite 52 beschriebenen freien p-Toluilbase. Die angewandte Salzsäure hatte also zur Salzbildung nicht genügt, aber doch die Kondensation in erwünschtem Sinne (katalytisch) bewirkt:

0,1314 g Substanz gaben 0,0769 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2Br$:
Br = 24,91 Proz.	24,32 Proz.

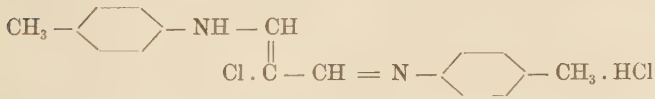
Einwirkung von p-Toluidin.

II. In der Wärme.

2. Auf Mucochlorsäure.

Die Vereinigung von Mucochlorsäure mit p-Toluidin ohne Verhinderung der Selbsterwärmung geschieht im Gegensatz zu der gleichen Reaktion beim o-Toluidin (s. S. 36) genau ebenso wie bei der Mucobromsäure, und die Verbindungen gleichen den auf S. 51—55 angeführten vollkommen. Ich kann mich deshalb auf kurze Angaben der Darstellung und Eigenschaften beschränken.

α-Chlor-β-p-toluidoacrolein-p-toluilchlorhydrat



aus Lösungen von 5 g Mucochlorsäure und 6,5 g p-Toluidin in je 12 ccm absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur erhalten, bildet schöne, gelbe Kristalle, die schon als Rohprodukt sehr rein sind und nur zwecks Analyse aus Alkohol umkristallisiert zu werden brauchen.

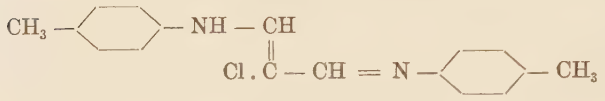
Die Analysen ergaben dann die Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N_2Cl_2$:

I. 0,1404 g Substanz gaben 0,1237 g AgCl.
II. 0,1853 g Substanz gaben 13,9 ccm N bei 20° und 752,5 mm.

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2Cl_2$:
I. Cl =	21,78 Proz.	22,12 Proz.
II. N =	8,53 -	8,72 -

Die Löslichkeiten sind die gleichen wie beim Bromanalogon. Dieses Salz liefert bei der Behandlung mit Soda und Äther die freie Toluilblase:

α-Chlor-β-p-toluidoacrolein-p-toluil.



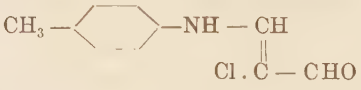
Diese bildet kurze, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 189—190° u. Z. Die Analysensubstanz wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert und bei 80° getrocknet:

0,1452 g Substanz gaben 0,3809 g CO_2 und 0,0825 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2Cl$:
C = 71,54 Proz.	71,70 Proz.
H = 6,37 -	5,97 -

Die Substanz ist löslich in Äther, Chloroform und Benzol, auch etwas in heißem Ligroin.

α-Chlor-β-p-toluidoacrolein.



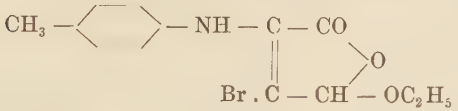
Beim Eintragen des Chlorhydrats (S. 57) in siedendes Wasser geht die Substanz in Lösung, doch scheiden sich bald prächtige, glänzende Kristalle an den Wandungen ab. Diese schmelzen bei 147° und bilden lange, prismatische, fast farblose Nadeln, die in diesem Zustande analysenrein sind. Sie wurden bei 80° getrocknet; die Substanz erwies sich als sehr hygroskopisch:

0,1599 g Substanz gaben 0,1180 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}NOCl$:
Cl = 18,24 Proz.	18,16 Proz.

Dieser Aldehyd löst sich in den meisten Solventien außer in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Wasser.

p-Toluidomucobromsäure-ψ-äthylester.



Dieser Ester ist in Alkohol so leicht löslich, daß er nur aus einer höchst konzentrierten Kondensationslösung auskristallisierbar ist. Beim Auswaschen lösten sich die Kristalle wieder, selbst bei Anwendung von verdünntem Alkohol.

Das bei der Kondensation von 1,43 g Mucobromsäure-ψ-äthylester mit 1,07 g p-Toluidin in der Hitze erhaltene Reaktionsprodukt konnte deshalb nur auf gereinigtem Ton scharf abgedrückt und nachher zwischen Fließpapier ausgepreßt werden. Die lufttrockene Substanz wurde dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Bromwasserstoffreaktion ausgewaschen, da sie noch durch Toluidinbromhydrat verunreinigt war.

Die so erhaltene Substanz ergab bei der Brombestimmung folgendes:

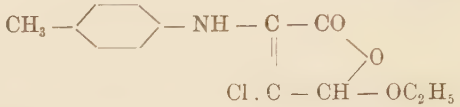
0,1719 g Substanz gaben 0,1104 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{14}NO_3Br$:
Br = 27,33 Proz.	27,77 Proz.

Der Ester bildet lange, wasserklare Prismen vom Schmelzpunkt 95—96°.

Er ist löslich in Aceton und Alkohol, schwerer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, noch schwerer in Äther.

p-Toluidomucochlorsäure-ψ-äthylester



bildet feine, hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 89°, die sich in Benzol, Aceton und Chloroform lösen und sich in Äther, Ligroin, Soda und Wasser als unlöslich erweisen. Die bei 60° getrocknete Substanz ergab:

0,1366 g Substanz gaben 0,0784 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{14}NO_3Cl$:
Cl = 14,20 Proz.	14,56 Proz.

Die Verbindung gibt, mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, eine Grünfärbung.

Der zugehörige Methylester ist schon von Simonis[1]) dargestellt worden.

C. Einwirkung von m-Toluidin auf Mucobromsäure und Mucochlorsäure.

I. In der Kälte.

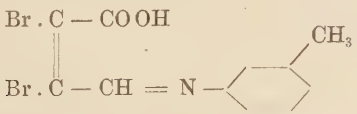
Das m-Toluidin steht in seiner Wirkung auf Mucochlorsäure in der Mitte zwischen den o- und p-Isomeren; denn es liefert sowohl das Kondensationsprodukt mit einem als auch mit zwei Molekülen. Allerdings konnte letzteres bei der Mucobromsäure

[1]) Ber. **34**, 518 (1901).

nicht erhalten werden. Hier liegt also wiederum ein bemerkenswerter Unterschied der beiden Mucohalogensäuren vor. Auffallend ist die Eigenschaft der Kondensationsprodukte, durch gewisse Umstände zu verschmieren, z. B. beim Lösen in Äther und Abdampfen desselben. Die vorher schön kristallisierte Verbindung gibt bald eine schwarze, schmierige Masse. Auch sind die Ausbeuten an den m-Toluidinderivaten wesentlich schlechter als beim p-Toluidin, hauptsächlich wegen der größeren Löslichkeit der m-Verbindungen.

Das einfache Toluil läßt sich durch seine leichte Löslichkeit in Äther von dem darin unlöslichen Toluidotoluil trennen. Anstatt aber nun den Äther zu verdunsten, schüttelt man die darin gelöste Säure besser mit Soda aus und fällt sie mit Mineralsäure, was allerdings mit großen Verlusten verbunden ist. War die Abkühlung beim Kondensieren nicht intensiv genug, so konnte man in der erhaltenen klaren Reaktionslösung eine Kohlendioxydentwicklung beobachten, und die gewonnenen Säuren sind dann nur zum Teil in verdünnter Soda löslich, müssen also zwecks Reinigung zur Analyse in Soda gelöst und vorsichtig wieder ausgefällt werden.

Mucobromsäure-m-toluil.



1,3 g Mucobromsäure und 0,45 g m-Toluidin werden in je 3 ccm absolutem Alkohol gelöst, auf -15^{0} abgekühlt und vereinigt. Durch Reiben mit einem Glasstabe beginnt bald die Kristallisation, und das Ganze erstarrt zu einem hellgelben Brei. Mit

Hilfe von Alkohol wird dieser auf ein Filter gebracht, dort ausgewaschen und auf gesäuberten Ton gestrichen. Beim Trocknen auf dem Filter verändert sich nämlich die Substanz und verschmiert.

Die Verbindung ist in Äther löslich. Wenn man aber diese Lösung abdunstet, so bilden sich zwar zunächst Kristalle an den Wandungen, aber bald verschmiert alles. Die Analysen konnten deshalb nur von der sofort auf Ton getrockneten Substanz gemacht werden.

Hierbei wurden Zahlen erhalten, die mit Rücksicht auf die Unmöglichkeit, den Körper weiter zu reinigen, wohl noch als annehmbar gelten dürfen:

I. 0,1982 g Substanz gaben 0,2812 g CO_2 und 0,0546 g H_2O.
II. 0,1845 g Substanz gaben 6,2 ccm N bei 19,5° und 768,5 mm.
III. 0,1986 g Substanz gaben 0,2180 g Ag Br.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2Br_2$:
I.	C = 38,69 Proz.	38,07 Proz.
	H = 3,23 -	2,60 -
II.	N = 3,91 -	4,03 -
III.	Br = 46,71 -	46,11 -

Die Kondensation ist also im Sinne der folgenden Gleichung erfolgt:

$$C_4H_2Br_2O_3 + C_7H_9N = C_{11}H_9NO_2Br_2 + H_2O.$$

Die Substanz schmilzt bei 120° unter Zersetzung.

Den Charakter als Carbonsäure beweist die Löslichkeit in Soda. Durch Salzsäure fällt aus der Lösung ein gelblichweißer Niederschlag, der aber nicht mehr mit der ursprünglichen Substanz identisch ist.

Das Toluil ist wenig beständig und spaltet beim Trocknen etwas Kohlendioxyd ab, daher das Plus an Brom, Kohlenstoff und Wasserstoff.

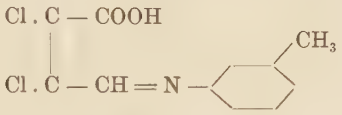
Die Substanz löst sich in den meisten Solventien außer in Wasser und Ligroin.

Fällungen:

Die neutrale verdünnte Natriumsalzlösung fällt auf Zusatz von Blei-, Kupfer-, Silber- und Quecksilberlösung gelblich aus.

Eisen-, Calcium- oder Baryumchlorid geben keine Fällungen.

Mucochlorsäure-m-toluil



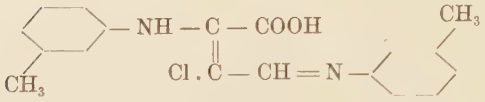
ist ebenfalls zu erhalten, und zwar wurden äquimolekulare Mengen Mucochlorsäure und m-Toluidin in Alkohol zur Einwirkung gebracht. Es fällt ein reichlicher Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert und ausgewaschen, wobei er sich zum Teil wieder löst, alsdann in Äther aufgenommen und nach dem Filtrieren mit Soda ausgeschüttelt. Beim Ansäuern fällt eine fast weiße Substanz aus — leider nur in kleiner Ausbeute. Zur Darstellung genügender Mengen Analysensubstanz mußte man mehrere Portionen nebeneinander verarbeiten.

I. 0,1875 g Substanz gaben 0,2055 g Ag Cl.
II. 0,2435 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 21° und 762,8 mm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2Cl_2$:
I.	Cl = 27,10 Proz.	27,52 Proz.
II.	N = 5,47 -	5,42 -

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 122° (u. Z.).

m-Toluidomucochlorsäure-m-toluil.



Die bei der Vereinigung von 0,85 g Mucochlorsäure und 1,07 g m-Toluidin — in Alkohol gelöst — entstehende gelbe Ausscheidung mußte zunächst zwecks Lösens des Mucochlorsäuretoluils mit Äther behandelt werden. Aber auch dann ist die Verbindung nicht rein, da sie zu leicht Kohlendioxyd abgibt. Sie wurde deshalb in verdünnter Soda gelöst und mit aller Vorsicht wieder ausgefällt. Es fiel ein gelber kristallinischer Niederschlag, der sich nunmehr in Äther sowohl wie in Soda als leicht löslich erwies. Beim Erhitzen spaltete er Kohlendioxyd ab, und zwar trat diese Zersetzung im Kapillarröhrchen bei 142—146° ein.

Analysen:

I. 0,2029 g Substanz gaben 0,4885 g CO_2 und 0,1015 g H_2O.

II. 0,2001 g Substanz gaben 14,9 ccm N bei 19,5° und 770,0 mm.

III. 0,1564 g Substanz gaben 0,0685 g Ag Cl.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2O_2Cl$:
I.	C = 65,66	Proz.	65,85 Proz.
	H = 5,60	-	5,23 -
II.	N = 8,69	-	8,5 -
III.	Cl = 10,82	-	10,81 -

Die Kohlenwasserstoffbestimmung muß mit Bleichromat und Kaliumbichromat ausgeführt werden, da sonst stets einige Prozente Kohlenstoff zu wenig gefunden werden. Die Kondensation verläuft nach der folgenden Gleichung:

$$C_4 H_2 Cl_2 O_3 + 2\,C_7 H_9 N = C_{18} H_{17} N_2 O_2 Cl + H_2 O + H Cl$$

d. h. es sind in diesem Falle zwei Moleküle m-Toluidin in Reaktion getreten.

Die Substanz ist leicht löslich in Soda, Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer löslich in Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin, Wasser. Mit Salzsäure tritt besonders beim Erhitzen teilweise Lösung ein.

Durch Erhitzen der freien trockenen Säure auf 90° spaltet sie Kohlendioxyd ab und geht in das später beschriebene α-Chlor-β-m-toluidoacrolein-m-toluil über.

Eine neutrale Natriumsalzlösung wird gefällt durch:

Bleiacetat	weiß
Kupferacetat . . .	gelblich
Silbernitrat . . .	gelblich
Sublimat	gelblich.

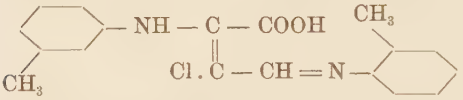
Auch Lösungen von Salzen der alkalischen Erden geben Trübungen.

Die zugehörige Mucobromsäureverbindung ließ sich auf keine Weise fassen.

Wenn man Mucobromsäure mit m-Toluidin kondensiert, bildet sich, gleichviel in welchen Mengen man operiert, hauptsächlich das beschriebene einfache Toluil 1 : 1 und nebenbei nur wenig der gesuchten Verbindung 1 : 2. Die vielfach ausgeführten Analysen ergaben stets das Vorhandensein von Gemischen. Diese aber ließen sich infolge Zersetzlichkeit und Neigung zum Verschmieren nicht trennen. Beim Behandeln mit Äther z. B. geht die Verbindung 1 : 1 in Lösung, aber der Rest (die Verbindung 1 : 2) bildet sofort eine klebrige Harzmasse.

Läßt man überschüssiges m-Toluidin auf die Mucohalogensäuren einwirken, so beobachtet man im Reaktionsgemisch trotz stärkster Kühlung eine Kohlendioxydentwicklung, und die späterhin auskristallisierenden gelben Substanzen erweisen sich durch die Analysen als Gemische und keineswegs als die erhofften Toluidinsalze.

m-Toluidomucochlorsäure-o-toluil.



Die Kombination des Mucochlorsäure-o-toluils mit m-Toluidin verläuft nicht so glatt wie diejenige mit p-Toluidin. Es konnten nur unter Schwierigkeiten kleine Ausbeuten an dem gesuchten Körper erzielt werden. (Das m-Toluidin gibt stets geringe Ausbeuten.)

0,65 g Mucochlorsäure-o-toluil und 0,27 g m-Toluidin wurden wie üblich kalt kondensiert. Da eine Ausfällung nicht gleich eintrat, wurde tropfenweise Wasser zugefügt. Es trat dann eine geringe hellgelbe Fällung ein, von welcher abfiltriert wurde; dieselbe erwies sich aber als unverändertes Mucochlorsäure-o-toluil. Erst im Filtrat fielen nach kurzer Zeit auf weiteren Wasserzusatz intensiv gelbe Kriställchen in etwas größerer Menge aus. Diese besaßen den Zersetzungspunkt 151°. (Die isomeren Toluidotoluile gaben alle einen ähnlichen Zersetzungspunkt um 150°.)

Die Substanz war in Soda glatt löslich, und da die Mutterlauge eine starke Chlorsilberfällung gab, war an der Bildung des m-Toluidomucochlorsäure-o-toluils von obiger Formel nicht zu zweifeln. Eine

Chlorbestimmung, die am meisten besagte, ergab folgendes:

0,1656 g Substanz gaben 0,0748 g Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18} H_{17} N_2 O_2 Cl$:
Cl = 11,16 Proz.	10,81 Proz.

Die Verbindung ist in Benzol und Chloroform recht schwer löslich, leichter in Aceton, sehr leicht in Ammoniak.

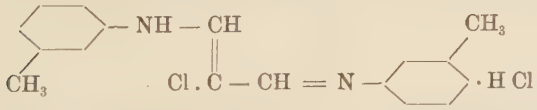
Einwirkung von m-Toluidin.

II. In der Wärme.

Die auffallende Abneigung der Mucobromsäure, mit m-Toluidin Reaktionsprodukte im Verhältnis 1 : 2 zu bilden, machte sich auch bei der Einwirkung der Komponenten in der Wärme in bezug auf die Ausbeute bemerkbar. Aus 13 g Reaktionsgemisch konnten im besten Falle 2 g Ausbeute erzielt werden. Aber auch in anderer Hinsicht verläuft diese Kondensation insofern abweichend von den bisherigen, als nicht eine Verbindung, sondern zwei entstehen, von den sie gut charakterisierenden Schmelzpunkten 195° und 240°.

Die Einwirkung auf die Mucochlorsäure verläuft dagegen normal. Es soll zunächst beschrieben werden:

α-Chlor-β-m-toluidoacrolein-m-toluilchlorhydrat.



Beim Zusammenbringen der warmen konzentrierten alkoholischen Lösung von 5 g Mucochlorsäure

und 6,5 g m-Toluidin (1 : 2) erstarrt nach Beendigung der heftigen Reaktion das Gemisch zu einem hellgelben Kristallbrei. Unter dem Mikroskop zeigten sich klare, gelbe, lange Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben ist etwas unscharf 208—215° unter Zersetzung.

Die Analysensubstanz wurde aus Alkohol umkristallisiert. Sie erwies sich als auffallend stark hygroskopisch und mußte andauernd bei 75—80° auch noch nach der Gewichtskonstanz vor dem Abwägen getrocknet werden.

I. 0,2110 g Substanz gaben mit Kaliumbichromat 0,4937 g CO_2 und 0,1123 g H_2O.
II. 0,1597 g Substanz gaben 0,1410 g AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2Cl_2$:
I.	C = 63,79 Proz.	63,55 Proz.
	H = 5,96 -	5,60 -
II.	Cl = 21,83 -	22,12 -

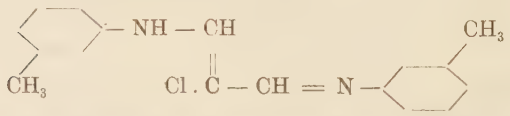
Die Verbindung, deren Zusammensetzung sich aus der Gleichung:

$$C_4H_2Cl_2O_3 + 2C_7H_9N = C_{17}H_{18}N_2Cl_2 + CO_2 + H_2O$$

ergibt, erwies sich als löslich in Chloroform, Benzol und heißem Aceton, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Beim Behandeln mit Soda geht sie unter Salzsäureabspaltung über in das

α-Chlor-β-m-toluidoacrolein-m-toluil,



welches mit Äther aufgenommen wird und aus diesem in langen, prächtigen Nadeln kristallisiert, die zur

Analyse nochmals aus Alkohol umkristallisiert werden mußten. Die Substanz bildet dann gelblichweiße, warzenförmige Körner, die unter dem Mikroskop sich als wohlausgebildete Prismen erwiesen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 118°.

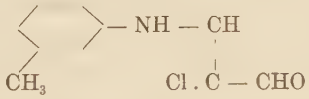
Analyse der bei 70° getrockneten Substanz:

0,2009 g Substanz gaben 0,5294 g CO_2 und 0,1111 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2Cl$:
C = 71,88 Proz.	71,70 Proz.
H = 6,25 -	5,97 -

Diese freie Base ist löslich in den meisten Solventien außer in Wasser. In Mineralsäuren löst sie sich zum Teil, besonders beim Erwärmen. Wenn man das Chlorhydrat mit heißem Wasser behandelt, entsteht das

α-Chlor-β-m-toluidoacrolein.



Dieses scheidet sich aus der siedenden wäßrigen Lösung in Form von weißen (wasserklaren), langen Prismen aus, die bei 131° schmelzen.

Die so erhaltene Substanz wurde nach dem Trocknen analysiert:

0,2013 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 20° und 772 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}NOCl$:
N = 6,73 Proz.	7,16 Proz.

Dieses Acrolein zeigt auch große Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln.

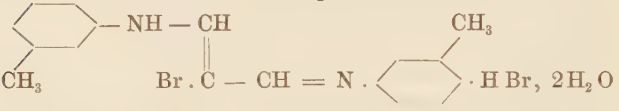
Wie schon auf S. 67 hervorgehoben wurde, ergibt die Kondensation der Mucobromsäure

mit m-Toluidin in der Wärme nur sehr geringe Ausbeute, da das Endprodukt in Alkohol sehr leicht löslich ist. Nimmt man mit Rücksicht auf diese ungewöhnliche Löslichkeit beim Kondensieren recht wenig Alkohol, so tritt leicht eine Verschmierung ein. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es jedoch, zwei abweichende Arbeitsweisen zu finden, die erfolgreich waren und zu zwei verschiedenen Kondensationsprodukten führten.

In beiden Fällen gelangten zur Einwirkung

7,6 g Mucobromsäure auf 6,5 g m-Toluidin.

I. α-Brom-m-toluidoacrolein-m-toluilbromhydrat $+ 2H_2O$.



Obige Mengen der Komponenten werden in je 6 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst, bei Zimmertemperatur zusammengegossen und für kurze Zeit in Eiswasser getaucht, da sonst die Reaktion zu heftig verläuft. Nach Beendigung des stürmischen Aufbrausens wird das Gemisch auf freier Flamme kurz aufgekocht und jetzt stark abgekühlt. Die hellgelbe Lösung wird nun so lange mit einem Glasstabe gerieben, bis eine Kristallisation bemerkbar ist. Nach einigem Stehen in Eis vermehrt sich die Ausscheidung zu einem hellgelben Kristallbrei. Dieser wird abfiltriert und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Die Substanz bildet hellgelbe, glitzernde Nadeln vom Schmelzpunkt 193—195°, welcher sich auch nach dem Umkristallisieren der Verbindung aus stark verdünntem Alkohol nicht wesentlich ändert. Bei dem Trocknen der Analysensubstanz in der Wärme verlor

diese auffallenderweise etwa 8 Proz. an Gewicht. Es wurde deshalb auch die lufttrockene Substanz analysiert, und die Ergebnisse ließen erkennen, daß in dieser 2 Moleküle Kristallwasser vorhanden sind:

I. 0,2007 g Substanz gaben 0,3342 g CO_2 und 0,0955 g H_2O.
II. 0,1687 g Substanz gaben 0,1437 g Ag Br.
III. 0,5073 g Substanz verloren bei 75° bis zur Konstanz getrocknet 0,0431 g H_2O.

		Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2Br_2 + 2H_2O$:
I.	C	= 45,43 Proz.	45,74 Proz.
	H	= 5,34 -	4,94 -
II.	Br	= 36,26 -	35,87 -
III.	H_2O	= 8,50 -	8,10 -

Die Substanz ist löslich in Chloroform und Aceton, nicht dagegen in Äther und kaltem Wasser.

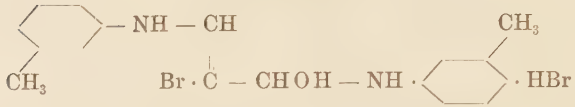
Die getrocknete Substanz besitzt den Schmelzpunkt 205° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2013 g Substanz gaben 0,3648 g CO_2 und 0,0845 g H_2O.
II. 0,1449 g Substanz gaben 0,1316 g Ag Br.

		Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2Br_2$:
I.	C	= 49,43 Proz.	49,76 Proz.
	H	= 4,70 -	4,43 -
II.	Br	= 38,71 -	39,03 -

Bei dem Trocknen hat die ursprüngliche Substanz die 2 Moleküle Kristallwasser verloren. Sie ist jetzt sehr hygroskopisch, hat im übrigen aber die Eigenschaften der ersten Substanz behalten. Ihre Konstitution ist aus den weiter unten beschriebenen Abbauprodukten erkennbar und entspricht der eines Bromhydrats, des α-Brom-β-m-toluidoacrolein-m-toluils.

II. α-Brom-m-toluidoacrolein-m-toluilhydrat-bromhydrat.



Wenn man die Lösungen obiger Mengen Mucobromsäure und m-Toluidin nach dem Vereinigen noch längere Zeit am Rückflußkühler kocht, färbt sich die Masse tiefdunkel, und beim Abkühlen scheidet sich nicht mehr die vorhin beschriebene Substanz vom Schmelzpunkt 195° aus. Nach mindestens vierundzwanzigstündigem Stehen jedoch kristallisieren braungelbe Prismen aus, die den Zersetzungspunkt 240° besitzen.

Bei der Analyse ergaben diese Resultate, welche von den obigen abwichen:

I. 0,1975 g Substanz gaben 0,3478 g CO_2 und 0,0871 g H_2O.
II. 0,1518 g Substanz gaben 0,1345 g Ag Br.

		Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2Br_2O$:
I.	C	= 48,03 Proz.	47,66 Proz.
	H	= 4,94 -	4,67 -
II.	Br	= 37,23 -	37,38 -

Die Verbindung enthält demnach 1 Molekül Wasser mehr als das gewöhnliche Bromhydrat. Beim Trocknen sowohl wie beim Umkristallisieren aus Alkohol verändert sich die gefundene Zusammensetzung nicht, so daß das Wasser als Konstitutionswasser vorhanden ist. Jedenfalls geht der Körper beim Trocknen in der Wärme nicht in die wasserfreie Verbindung vom Schmelzpunkt 205° über, sondern behält den hohen Schmelzpunkt 240° u. Z.

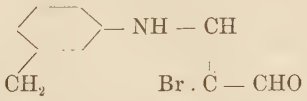
Ich schreibe deshalb der Verbindung die obige Konstitution zu, entsprechend der auf Seite 36 beschriebenen Verbindung.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind zwar so ziemlich die gleichen, doch läßt sich die hochschmelzende Verbindung (240°) mit Wasser nicht in der mehrfach angegebenen Weise zu dem betreffenden Acrolein abbauen. Sie bleibt beim Kochen mit Wasser größtenteils ungelöst, und die aus der Lösung ausgeschiedenen gelben Kristalle besitzen den unveränderten Schmelzpunkt 240° u. Z.

Auch gibt die Mutterlauge keine Bromwasserstoffreaktion mit Silbernitrat.

Die erste Verbindung vom Schmelzpunkt 195° bzw. 205° ergibt bei dieser Operation glatt das

α-Brom-β-m-toluidoacrolein.



Dieses bildet lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 127,5°, die in Chloroform, Eisessig und Äther löslich sind, ebenso wie in heißer Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure, aus welcher Lösung die Substanz auf Wasserzusatz wieder ausfällt.

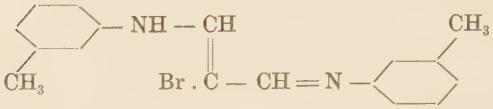
Die schönen Nadeln ergaben bei der Analyse folgendes:

0,2428 g Substanz gaben 0,1906 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}NBrO$:
Br = 33,42 Proz.	33,33 Proz.

Beim Behandeln des Bromhydrats vom Schmelzpunkt 195° bzw. 205° (S. 70) mit Soda und Äther tritt glatte Lösung ein, und beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt das

α-Brom-β-m-toluidoacrolein-m-toluil.



Diese Substanz läßt sich aus absolutem Alkohol umkristallisieren, wobei sich glänzende, zugespitzte Prismen vom Schmelzpunkt 105° bilden.

Der bei 70° getrocknete Körper ergab bei der Verbrennung:

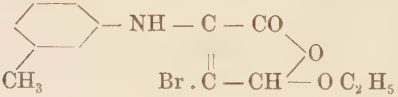
0,1990 g Substanz gaben 0,4506 g CO_2 und 0,0958 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2Br$:
C = 61,75 Proz.	62,01 Proz.
H = 5,40 -	5,16 -

Dieses Toluil löst sich leicht in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, jedoch nicht in Wasser und wäßrigen Agentien.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

m-Toluidomucobromsäure-ψ-äthylester.



Als versucht wurde, das m-Toluidin mit Mucobromsäureester in der auf Seite 43 beschriebenen Weise in der Hitze zu kondensieren, färbte sich die Reaktionsmasse unter teilweiser Verschmierung so dunkel, daß eine Zersetzung schon äußerlich zu erkennen war. Es wurde deshalb ein anderer Weg beschritten, und zwar wurden

1,43 g Mucobromsäure-ψ-äthylester und
1,07 g m-Toluidin

in alkoholischen Lösungen erst nach starkem Abkühlen vereinigt. Die Lösung färbte sich zwar gelb, blieb aber hell — auch nach vierundzwanzigstündigem Stehen in Eis. Durch Reiben mit einem Glasstabe konnte jetzt das Auskristallisieren des gesuchten Körpers angeregt werden, und die Lösung erstarrte zu einem schwach gelben Kristallbrei. Ausbeute 1,2 g.

Die Substanz ließ sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren und bildete haarfeine, mikroskopische Nädelchen, die fast weiß waren und den Schmelzpunkt 109° zeigten. Die bei 70° getrocknete Substanz wurde analysiert:

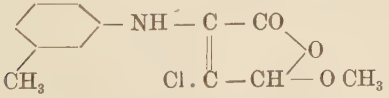
0,1563 g Substanz gaben 0,0995 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{14}NO_3Br$:
Br = 27,10 Proz.	27,77 Proz.

Dieser Ester ist in Eisessig, Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich, schwerer in Äther. Auch in siedendem Wasser und Ligroin lösen sich beträchtliche Mengen. Verdünnte Alkalien und Säuren lösen den Ester nicht, dagegen tritt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure Lösung unter Dunkelgrünfärbung ein.

Der

m-Toluidomucochlorsäure-ψ-methylester



wurde in gleicher Weise dargestellt aus

2,14 g m-Toluidin und
1,84 g Mucochlorsäure-ψ-methylester

unter starker Abkühlung.

Das Reaktionsprodukt bildet hellgelbe kleine Nadeln, die sich in Chloroform, Aceton, heißem Benzol und Eisessig leicht lösen, nicht dagegen in Äther, Schwefelkohlenstoff und Wasser. Das Rohprodukt zeigt den Schmelzpunkt 103—106°.

Zur Analyse wurde ein Teil aus absolutem Alkohol umkristallisiert und bei 70° getrocknet:

0,2030 g Substanz gaben 0,4258 g CO_2 und 0,0926 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_3Cl$:
C = 57,20 Proz.	56,81 Proz.
H = 5,11 -	4,73 -

Die reine Substanz schmilzt bei 113°.

Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Dunkelgrünfärbung.

Übersicht

der in dieser Arbeit erhaltenen und analysierten Verbindungen.

A. Verbindungen mit o-Toluidin.

		Seite
1.	Mucobromsäure-o-toluil	21
2.	Mucochlorsäure-o-toluil	26
3.	α-Brom-β-o-toluidoacrolein-o-toluilbromhydrat	29
4.	α-Brom-β-o-toluidoacrolein-o-toluil	31
5.	α-Brom-β-o-toluidoacrolein	33
6.	Brommalonaldehyd	34
7.	α-Chlor-β-o-toluidoacrolein-o-toluilhydratchlorhydrat	36
8.	α-Chlor-β-o-toluidoacrolein-o-toluil	39
9.	α-Chlor-β-o-toluidoacrolein	40
10.	Chlormalonaldehyd	41
11.	o-Toluidomucobromsäure-ψ-methylester	43
12.	o-Toluidomucochlorsäure-ψ-methylester	44

B. Verbindungen mit p-Toluidin.

13.	p-Toluidomucochlorsäure-p-toluil	45
14.	p-Toluidomucobromsäure-p-toluil	48
15.	p-Toluidomucobromsäure-o-toluil	50
16.	α-Brom-β-p-toluidoacrolein-p-toluilbromhydrat	51
17.	α-Brom-β-p-toluidoacrolein-p-toluil	52
18.	α-Brom-β-p-toluidoacrolein	54
19.	α-Brom-β-p-toluidoacrolein-p-toluilchlorhydrat	56
20.	α-Chlor-β-p-toluidoacrolein-p-toluilchlorhydrat	57
21.	α-Chlor-β-p-toluidoacrolein-p-toluil	58
22.	α-Chlor-β-p-toluidoacrolein	58
23.	p-Toluidomucobromsäure-ψ-äthylester	59
24.	p-Toluidomucochlorsäure-ψ-äthylester	60

C. Verbindungen mit m-Toluidin.

Seite

25. Mucobromsäure-m-toluil 61
26. Mucochlorsäure-m-toluil 63
27. m-Toluidomucochlorsäure-m-toluil 64
28. m-Toluidomucochlorsäure-o-toluil 66
29. α-Chlor-β-m-toluidoacrolein-m-toluilchlorhydrat . . 67
30. α-Chlor-β-m-toluidoacrolein-m-toluil 68
31. α-Chlor-β-m-toluidoacrolein 69
32. α-Brom-m-toluidoacrolein-m-toluilbromhydrat $+ 2\,H_2O$ 70
33. α-Brom-m-toluidoacrolein-m-toluilhydratbromhydrat 72
34. α-Brom-m-toluidoacrolein 73
35. α-Brom-m-toluidoacrolein-m-toluil 74
36. m-Toluidomucobromsäure-ψ-äthylester 74
37. m-Toluidomucochlorsäure-ψ-methylester 75

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Simonis für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine bereitwillige Unterstützung und wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch dem Vorsteher des organischen Laboratoriums, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. C. Liebermann, sage ich aufrichtigen Dank für das wohlwollende Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Mathias, geboren am 16. September 1880 zu Cöln a. Rhein, als Sohn des Fabrikanten Mattissen Mathias und seiner Ehefrau Mathilde geb. Mond, gehöre der evangelischen Konfession an. Meine Schulbildung genoß ich zuerst auf dem Sophiengymnasium, später auf dem Dorotheenstädtischen Realgymnasium zu Berlin. Ich studierte dann 2 Semester Chemie und Naturwissenschaften auf der Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen, weiter 4 Semester an der Kgl. Technischen Hochschule zu Hannover und bestand daselbst das Diplomvorexamen der Abteilung für Chemie. Nach Absolvierung meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger bezog ich die Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin, studierte dort 4 Semester und bestand das Verbandsexamen; zu gleicher Zeit praktizierte ich im Organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule. Vom Wintersemester 1906/07 bis zu meiner Promotionsprüfung, die ich am 20. Dezember 1907 bestand, war ich an der Universität Freiburg in der Schweiz immatrikuliert.

Ich hörte Vorlesungen oder besuchte praktische Übungen bei den Herren Professoren Baumhauer, Behrend, Bistrzycki, Bredt, Classen, Dieterici, Eschweiler, van 't Hoff, Jahn †, von Kowalski, Liebermann, von Mangoldt, Ost, Rinne, Seubert, Simonis, Troske, Wüllner †.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen besten Dank aus.